This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

Professor Dr. Franz Schulze's

Lehrbuch

der

Chemie für Landwirthe

zum

Gebrauche bei Vorlesungen
an landwirthschaftlichen Lehranstalten

und

zum Selbstunterrichte.

In der dritten Auflage neu bearbeitet

von

Dr. Th. Hübener,
Lehrer an der Landwirthschaftsschule zu Flensburg.

Vierte unveränderte Auflage.

Erster Band.

Anorganische Chemie.

REESE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY
OF
CALIFORNIA.

Leipzig, 1881.
Baumgärtner's Buchhandlung.

26 210

Vorwort.

Seit seinem ersten Erscheinen hat das „Lehrbuch der Chemie für Landwirthe“ von Franz Schulze sich einen großen Kreis von Freunden erworben, denen allen der Verfasser zu früh durch den unerbittlichen Tod entrissen ward. Die Bearbeitung einer neuen Auflage schien mir, dem der Verstorbene nicht nur Lehrer, sondern mehr als das, dem er väterlicher Freund war, um so mehr angezeigt, als die neuere Literatur wohl treffliche Lehrbücher der Agriculturchemie aufzuweisen hat, aber keines, welches so wie das Schulze'sche Werk geeignet ist, die Leser für das Studium der eigentlichen Agriculturchemie vorzubereiten. Denn der Landwirth, welcher tiefer in das Verständniß der agriculturchemischen Lehren eindringen und aus ihnen wieder die nöthige Belehrung für den rationellen Betrieb seiner Wirthschaft schöpfen will, kann das Studium dieser angewandten Wissenschaft nicht eher mit Erfolg betreiben, als bis er sich die Kenntniß von den einfachsten chemischen Grundlehren angeeignet hat. Die Lehrbücher der Agriculturchemie können nun nicht die Aufgabe haben, diese allgemeinen Grundlehren ausführlicher darzulegen, sondern sie setzen schon ein gewisses Quantum chemischer Kenntnisse voraus, und diese dem Landwirthe in leicht verständlicher Form darzubieten, das ist die Aufgabe des vorliegenden Werkes. Wenn dasselbe so in erster Reihe für den Selbstunterricht bestimmt ist, so soll es aber auch dem Lehrer, der an landwirthschaftlichen Bildungsanstalten die Chemie zu vertreten hat, ein zuverlässiger Führer sein, besonders auch den Lehrern, die, ohne Chemiker von Fach zu sein, an den immer mehr in Aufnahme kommenden ländlichen Fortbildungsschulen unterrichten.

Was nun diese vorliegende neue Bearbeitung betrifft, so hat dieselbe sich die Aufgabe gestellt, mit möglichster Beibehaltung des

rüheren Textes das Werk den neueren Ansichten mehr anzupassen, was mir um so angemessener erschien, als hoffentlich die Zeit nicht mehr fern sein wird, wo auch die agriculturchemischen Werke sich nicht nur der jetzt in der Chemie allgemein eingeführten neueren Schreibweise bedienen, sondern damit auch mehr den jetzt herrschenden Theorien Rechnung tragen werden. — Der Anfang des ersten Bandes ist gegen früher reducirt, jedoch habe ich Kürzungen nur da vorgenommen, wo dieselben unbeschadet der leichtern Verständlichkeit eintreten konnten; in ähnlicher Weise ist auch das Theoretische auf das Nothwendigste beschränkt worden. Dem landwirthschaftlichen Leser glaubte ich hiermit zu dienen, wogegen sich dem Lehrer, der das Werk seinen Vorträgen zu Grunde legen sollte, gerade hier ein weites Feld für seine erklärende Thätigkeit bietet. Ob ich damit das Richtige getroffen — das überlasse ich dem Urtheile der geehrten Leser.

Indem ich schließlich der Verlagshandlung für ihr in jeder Weise freundliches Entgegenkommen meinen Dank ausspreche, übergebe ich diesen ersten Band dem Publikum mit dem Wunsche, daß derselbe sich in seiner neuen Form recht viele Freunde erwerben und diesen das bieten möge, was sie von ihm erwarten!

Flensburg,
d. 4. Septbr. 1876.

Theodor Hübener.

Inhaltsübersicht des ersten Bandes.

Seite

Einleitung.

Begriffsentwickelung 1
Charaktere einer chemischen Verbindung 3
Chemische Verwandtschaftskraft oder Affinität 5
Einfache u. zusammengesetzte Körper 6
Die Atomentheorie als Grundlage der Lehre von den einfachen Proportionen 7
Bestimmung der Atom- und Molekulargewichte 10
Formeln oder Zeichen für chemische Verbindungen und Processe . 11
Atomigkeit od. Valenz der Elemente 12

Erster Abschnitt.

Die nichtmetallischen Elemente 15
Der Sauerstoff 16
Die physikalischen Eigenschaften der Stoffe im Allgemeinen und des Sauerstoffs insbesondere . . . 21
Chemische Eigenschaften des Sauerstoffs 23
Das Ozon 42
Verbreitung des Sauerstoffs auf der Erdoberfläche, seine Beziehungen zu den organischen Naturreichen und seine agronomische Bedeutung 45
Der Wasserstoff 59
Eigenschaften des Wasserstoffs . . 61
Beziehungen des Wasserstoffs zum thierischen und pflanzlichen Organismus 67

Seite

Verbindungen des Wasserstoffs mit Sauerstoff. Das Wasser . . . 96
Das Wasserstoffsuperoxyd . . . 95
Der Stickstoff 97
Eigenschaften des Stickstoffs . . 99
Verbindungen des Stickstoffs . . 112
Die Salpetersäure 114
Die Untersalpetersäure 128
Die salpetrige Säure 129
Stickstoffoxyd oder Stickoxyd . . 130
Stickstoffoxydul oder Stickoxydul . 132
Der Kohlenstoff 133
Beziehungen des Kohlenstoffs zu den organischen Naturreichen . 156
Verbindungen des Kohlenstoffs . 162
Die Kohlensäure 163
Das Kohlenoxyd 179
Das Bor 181
Das Silicium 183
Die Kieselsäure 184
Der Schwefel 198
Verbindungen des Schwefels . . 205
Die Schwefelsäure 205
Die schweflige Säure 216
Die Unterschwefelsäure 220
Die unterschweflige Säure . . . 221
Die übrigen Oxyde des Schwefels 221
Der Schwefelwasserstoff . . . 222
Der Schwefelkohlenstoff 229
Selen und Tellur 230
Der Phosphor 232
Verbindungen des Phosphors . 242
Die Phosphorsäure 244
Die phosphorige Säure . . . 259
Die unterphosphorige Säure . . 260
Das Arsen 260
Das Chlor 266

	Seite
Verbindungen des Chlors	272
Die Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure)	277
Das Brom	286
Das Jod	290
Das Fluor	294
Das Cyan	298

Zweiter Abschnitt.

Die Metalle	303
Die physikalischen Eigenschaften der Metalle	304
Einiges Allgemeine über das chemische Verhalten der Metalle	313
Die Salze	326
Die Gruppe der Alkalimetalle	332
Das Kalium	333
Das Natrium	366
Das Lithium	404
Cäsium und Rubidium	407
Das Ammoniak	408
Die Metalle der alkalischen Erden	450
Baryum	450
Strontium	456
Calcium	457
Magnesium	518
Das Aluminium	539

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Erster Theil.

Anorganische Chemie,

umfassend die allgemeinen Grundsätze der Wissenschaft, und die Natur der einfachen und zusammengesetzten, nicht von lebenden Organismen herrührenden Körper, sofern sie theils zur Erläuterung jener allgemeinen Grundsätze dienen, theils in einer näheren oder entfernteren Beziehung zu den Gewerben, insbesondere zur Landwirthschaft und zur Pflanzen- und Thierproduction überhaupt stehen.

Einleitung.

Begriffsentwickelung.

§. 1. Durch Vermengen von pulverisirtem Quarz (Kieselstein), Kalkstein, Thon und Torf, erhalten wir ein unseren Ackererden ähnliches Gemisch, worin wir diese einzelnen Bestandtheile, je nachdem sie inniger oder weniger sorgfältig gemischt, gröber oder feiner sind, entweder mit bloßen Augen oder doch mit dem Vergrößerungsglas herausfinden können. Auch lassen sie sich durch einfache mechanische Hülfsmittel, durch Herauslesen, oder durch Sieben, Schlämmen u. dgl. ganz wieder von einander sondern. Reiben wir Kreide und Zucker zum feinsten Pulver zusammen, so kann das bloße Auge in diesem Gemisch nichts Ungleichartiges entdecken, nehmen wir aber ein Mikroskop zu Hülfe, so lassen sich die Kreidetheilchen noch sicher von den Zuckertheilchen unterscheiden. Gießen wir zu dem Gemenge Wasser, so löst sich der Zucker darin auf, die Kreide bleibt ungelöst zurück. Nach wiederholter Behandlung mit Wasser bleibt die Kreide ganz in derselben Beschaffenheit zurück, als wenn sie für sich allein gepulvert und mit Wasser angefeuchtet worden wäre. Es hatte also eine bloße Nebeneinanderlagerung sichtbarer Kreidetheilchen neben sichtbaren Zuckertheilchen Statt gefunden.

Jedes Stück der einzelnen obigen Gemengtheile läßt sich durch zerkleinernde Hülfsmittel in kleinere und immer kleinere Partikelchen zertheilen, die sich von einem größeren Stücke durchaus in nichts als in der Größe und in der Form der Oberfläche unterscheiden. Der Typus der

letzteren bleibt häufig noch ungeändert, z. B. bei einem Stücke Kalkspath; dasselbe spaltet sich beim Zerschlagen nach drei Richtungen, die den drei eine Ecke bildenden Flächen des zerschlagenen Stückes parallel sind, so daß die Flächen, welche die Oberfläche jedes durch die Zerkleinerung erhaltenen Theilchens bilden, auf ganz dieselbe Weise (in ganz derselben Richtung), wie vor der Zerkleinerung, gegen einander gelagert sind. Es läßt sich also durch eine solche Theilung, selbst wenn sie bis zur Grenze der Möglichkeit fortgesetzt wird, nur immer wieder Gleichartiges erhalten.

Wo Ungleichartiges in einer ähnlichen Art, wie Theile von Gleichartigem, zu einer festen Masse zusammengefügt ist, da ist entweder, z. B. bei den einzelnen Mineralien, die sich an einem Granitstück unterscheiden lassen, und bei denen die Ungleichartigkeit offen daliegt, eine Trennung durch Zerkleinerung möglich; oder es ist eine Ungleichartigkeit vorhanden, ohne daß wir sie durch einfache Beobachtung wahrnehmen können, und wir müssen dann auch meist zur Trennung, wenn sie überhaupt möglich ist, ungewöhnliche Hülfsmittel in Anwendung bringen. Das Porzellan z. B. besteht aus einer porösen thonigen, durch Hitze zusammengesinterten, auch wohl krystallinischen Grundmasse, die von einer geschmolzenen Glasursubstanz gleichförmig durchdrungen ist. Wir sind nicht im Stande, beiderlei Massen außer an den Bruchkanten, oder mittelst des Mikroskops an sehr dünnen Schliffen neben einander zu erkennen. Sie von einander zu scheiden würde möglich sein, wenn wir ein Auflösungsmittel hätten, worin die eine von beiden sich auflöste, so wie wir etwa aus Papier, welches durch geschmolzenes Harz durchscheinend gemacht ist, das Harz durch Alkohol ausziehen können.

§. 2. Derselbe Kalkspath, welcher durch mechanische Trennungsmittel nur in Theile homogener Art zerlegt werden kann, ist einer anderen Art von Zerlegung fähig, wodurch wir zwei von ihm und unter einander ganz verschiedene Stoffe erhalten. Wenn wir ihn nämlich einer starken Glühhitze aussetzen, so verliert er 44 Procent an Gewicht und wird zu Aetzkalk; er hat als solcher nicht mehr das vorherige durchsichtige, glänzende Ansehen, sondern ist weiß und undurchsichtig geworden, zerfällt mit der Hälfte seines Gewichts Wasser übergossen zu einem staubigen Pulver, das mit mehr Wasser Kalkbrei, mit noch mehr Kalkmilch bildet und sich in überschüssigem Wasser zu einer klaren Flüssigkeit, Kalkwasser, auflöst. Die Auflösung hat einen laugenartigen Geschmack und verändert gewisse Pflanzenfarben ähnlich der Pottasche und Soda. Alle diese Eigenschaften charakterisiren den Aetzkalk als einen von dem Kalkspath oder ungebranntem Kalk ganz verschiedenen Körper.

Aus dem Umstande, daß der Kalkspath durch das Glühen einen bedeutenden Gewichtsverlust erlitt, sind wir zu dem Schlusse gezwungen, daß in ihm außer dem Aetzkalk noch ein anderer Stoff vorhanden war. Die Erkennung dieses Stoffes ist schwieriger, da er die Eigenschaften einer Luftart besitzt. Es ist dies dieselbe Luftart (Gas), welche die Erscheinung des Aufbrausens veranlaßt, wenn der Kalkspath mit Scheidewasser (Salpetersäure) oder einer anderen Säure übergossen wird. Die Gewichtsmenge dieses Gases beträgt gerade so viel als der Gewichts-

verluſt, den der Kalkſpath beim Brennen erlitt. Wir nennen dies Gas aus ſpäter zu entwickelnden Gründen **Kohlenſäure**. Die Produkte der durch das Glühen veranlaßten Zerſetzung des Kalkſpathes ſind alſo Aetzkalk und Kohlenſäure. Leiten wir luftförmige Kohlenſäure durch Kalkwaſſer, ſo trübt ſich die Flüſſigkeit, und es ſcheidet ſich, indem eine gewiſſe Menge Kohlenſäure abſorbirt wird, ein pulverförmiger Körper ab, der ſich in allen ſeinen Beziehungen genau ſo verhält, wie der Kalk vor dem Brennen.

Die genauere und weitere Verfolgung dieſes ſowie ähnlicher Verſuche an anderen Körpern, führt uns darauf, daß wir den Kalkſpath als aus Aetzkalk und Kohlenſäure beſtehend anzuſehen haben, welche beiden Stoffe hier in weſentlich anderer Art mit einander verbunden ſind, als etwa der Glimmer mit dem Quarz in einem Stück Glimmerſchiefer, oder überhaupt zuſammengeſetzte Stoffe, deren ungleichartige Theile durch blos mechaniſche Zerkleinerungshülfsmittel getrennt werden können. Wir ſagen: **Kalk und Kohlenſäure ſind in dem Kalkſpath chemiſch mit einander verbunden.**

Charaktere einer chemiſchen Verbindung.

§. 3. In manchen Fällen kann man zweifelhaft ſein, ob zwei oder mehrere Stoffe in ihren kleinſten Theilen blos mechaniſch aneinandergefügt, gleichmäßig durcheinandergemengt, oder ob ſie chemiſch mit einander verbunden ſind. Wir betrachten deshalb zunächſt diejenigen Eigenſchaften, welche eine chemiſche Verbindung nothwendig haben muß, wobei zu bemerken iſt, daß ein einzelnes Kennzeichen für ſich allein noch nicht immer maßgebend iſt.

Die hauptſächlichſten Merkmale einer chemiſchen Verbindung ſind nun folgende:

1) **Dieſelbe iſt homogen bis in die kleinſten Theile über die Grenze der ſinnlichen Wahrnehmung hinaus.**

Dieſe Homogeneität iſt freilich auch bei einer Zucker- oder Salzauflöſung, bei einem zuſammengeſchmolzenen Gemiſche von Wachs und Talg vorhanden, ohne daß wir in dieſen flüſſigen oder erſtarrten Löſungen das Waſſer mit dem Zucker, das Wachs mit dem Talg als mit einander chemiſch verbunden anſehen dürfen. Der Charakter der Homogeneität iſt alſo nur maßgebend, inſofern als da, wo er nicht vorhanden iſt, die Verbindung für eine nicht chemiſche zu halten iſt. Darum giebt ſich z. B. der Mergel meiſt ſchon durch eine oberflächliche Beobachtung als ein bloßes mechaniſches Gemiſch von Sand, Thon und Kalk zu erkennen. Uebergießen wir ihn mit einer Säure, ſo findet das Aufbrauſen nur an den Kalktheilchen, nicht an den übrigen Beſtandtheilen Statt.

2) Die Gewichtsmengen der einzelnen in der Verbindung enthaltenen Bestandtheile stehen in einem ganz bestimmten Verhältnisse zu einander.

Der Kalkspath besteht, wenn er ganz rein ist, stets aus 44 Gewichtstheilen Kohlensäure und 56 Kalkerde; der entwässerte Gyps enthält 58,8 Schwefelsäure und 41,2 Kalkerde. Wo eine Abweichung von einem solchen bestimmten Verhältnisse vorkommt, da haben wir es entweder nicht mit einer chemischen Verbindung zu thun, oder es findet eine Verunreinigung der betreffenden Verbindung mit fremden Stoffen Statt. Der gewöhnliche Kalkstein ist zwar seiner Hauptmasse nach derselbe Stoff wie reiner Kalkspath, enthält aber noch mehr oder weniger Kieselerde u. s. w. beigemengt; um so viel, wie diese Beimengung wiegt, ist das Gewicht des Aetzkalkes, den er beim Brennen liefert, größer als jenem Zahlenverhältnisse entspricht. Nach Abzug des Gewichtes dieser Verunreinigungen wird sich das ein für alle Mal festgestellte Verhältniß des Kalks zur Kohlensäure bestätigen. Dies Merkmal ist eins der entscheidendsten und untrüglichsten, obschon es in manchen Fällen schwierig ist, davon den richtigen Gebrauch zu machen.

Diese Proportionalität der Bestandtheile in chemischen Verbindungen hat aber noch folgende weitere Ausdehnung:

a) Wenn sich ein Stoff mit einem anderen in mehr als einem Verhältnisse vereinigt, so stehen in diesen verschiedenen Verbindungen die Gewichtsmengen des zweiten Stoffes bei gleicher Gewichtsmenge des ersten in einem einfachen Zahlenausdrucke zu einander (Gesetz der multiplen Proportionen).

12 Gewichtstheile Kohle verbinden sich mit
16 Gewichtstheilen Sauerstoff zu Kohlenoxydgas
32 = = = Kohlensäure.

Die Zahlen 16 und 32 verhalten sich wie 1 : 2

So verbinden sich 27 Gewichtstheile Mangan mit
8 Gewichtstheilen Sauerstoff zu Manganoxydul
12 = = = Manganoxyd
16 = = = Manganhyperoxyd
24 = = = Mangansäure
28 = = = Uebermangansäure.

Diese Zahlen verhalten sich zu einander wie $1 : 1\frac{1}{2} : 2 : 3 : 3\frac{1}{2}$ oder wie 2 : 3 : 4 : 6 : 7.

14 Theile Stickstoff verbinden sich mit
8 Gewichtstheilen Sauerstoff zu Stickstoffoxydul
16 = = = Stickstoffoxyd
24 = = = salpetriger Säure
32 = = = Untersalpetersäure
40 = = = Salpetersäure.

Diese Zahlen verhalten sich zu einander wie 1 : 2 : 3 : 4 : 5.

In der atmosphärischen Luft dagegen kommen auf 14 Theile Stickstoff 3,714 Sauerstoff, eine Zahl, die zu den obigen in keinem einfachen

Zahlenverhältnisse steht. Aus diesem Grunde schon allein dürfen wir die atmosphärische Luft nicht als eine chemische Verbindung von Stickstoff und Sauerstoff betrachten.

b) Die Verhältnißzahlen, nach denen ein Stoff sich mit den übrigen verbindet, gelten auch für die Verbindungen dieser unter einander.

8 Sauerstoff verbinden sich mit 28 Eisen zu Eisenoxydul
8 " " " " 16 Schwefel zu unterschwefliger Säure.
28 Eisen verbinden sich aber mit 16 Schwefel zu Schwefeleisen.
1 Wasserstoff verbindet sich mit 8 Sauerstoff zu Wasser.
1 " " " " 35,5 Chlor zu Chlorwasserstoff.
8 Sauerstoff verbinden sich aber mit 35,5 Chlor zu unterchloriger Säure.

3) Ein Verschwinden der Eigenschaften der Bestandtheile.

Die Kohle, ein bei keinem Hitzegrade schmelzbarer und verdampfbarer Körper, verbindet sich mit dem Schwefel, der bei 111° schmilzt und erst bei 320° siedet, zu einer farblosen Flüssigkeit, die schon bei 47° siedet. — In unserem obigen Beispiele (§. 2) hört die Kohlensäure auf, ihren luftförmigen Zustand zu behaupten, sobald sie mit dem Kalk in chemische Verbindung tritt; sie nimmt ihn sogleich wieder an, wenn die Verbindung aufgehoben wird. Der Kalk, der mit der Kohlensäure verbunden fast unauflöslich ist, und gegen alle Körper, die nicht seine Zerlegung bewirken, sich indifferent verhält, wird durch den Verlust der Kohlensäure in Wasser auflöslich, ätzend ꝛc. — Der Gyps ist eine chemische Verbindung der Schwefelsäure mit Kalk. Man erkennt weder Spuren der stark sauren Eigenschaften der Schwefelsäure, noch die Eigenschaften des Kalkes daran. — Es sind also in einer chemischen Verbindung die Eigenschaften der sie bildenden Stoffe verschwunden, d. h. die Verbindung zeigt andere Eigenschaften als jeder in ihr enthaltene Stoff für sich allein (im freien, unverbundenen Zustande). Dies bezieht sich nicht nur auf die chemischen, sondern besonders auch auf die physikalischen Eigenschaften, wie sie z. B. in den Krystallformen hervortreten.

Chemische Verwandtschaftskraft oder Affinität.

§. 4. Das Zusammentreten verschiedener Stoffe zu chemischen Verbindungen läßt sich auf eine in den sich verbindenden Stoffen thätig werdende gegenseitige Anziehungskraft zurückführen, welche wir mit dem Namen chemische Verwandtschaftskraft oder Affinität bezeichnen. Die Wirksamkeit dieser Kraft setzt sich fort, nachdem die Stoffe verbunden sind, und bedingt also zugleich den Grad der Beständigkeit der Verbindung. Die Wirkungen dieser Kraft erfolgen nicht aus der Ferne, sondern nur bei unmittelbarer Berührung der Stoffe. Diese Bedingung

wird durch Vermittelung des gasförmigen oder flüssigen Aggregatzustandes erfüllt, wenigstens wesentlich unterstützt; es ist daher der alte chemische Wahlspruch, „corpora non agunt nisi fluida“ im Allgemeinen begründet.

Die Größe der Verwandtschaftskraft und das durch sie bedingte Vereinigungsstreben der einzelnen Körper ist sehr verschieden und besonders abhängig von äußeren Einflüssen, wie Wärme, Luft und Elektricität. Während einzelne Stoffe sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit einander verbinden, ist dies bei andern erst unter Einwirkung sehr hoher Hitzegrade der Fall. Manche Körper vereinigen sich unter dem Einflusse des Lichtes mit einander, während andere wieder nur im Dunkeln beständig sind. Durch den elektrischen Funken werden nur wenige Stoffe zu einer Vereinigung veranlaßt, die meisten dagegen zerfallen unter dem Einflusse der Elektricität in die sie bildenden Bestandtheile.

Eine jede Vereinigung mehrerer Stoffe zu einer chemischen Verbindung ist mit Freiwerden von Wärme verbunden, und in der Menge dieser freiwerdenden Wärme haben wir ein Maß für die Größe des Vereinigungsstrebens der Stoffe. Einen Größenausdruck für diese Wärmemenge finden wir, indem wir bestimmen, um wie viel Grade die Temperatur einer bestimmten Menge Wasser durch dieselbe erhöht wird.

Einfache und zusammengesetzte Körper.

§. 5. Durch fortgesetzte Zerlegung der Körper gelangen wir zu den einfachsten Bestandtheilen derselben, welche wir *Elemente* nennen, ohne durch diese Bezeichnung mehr ausdrücken zu wollen, als das Thatsächliche, daß bisher alle Versuche, sie noch weiter zu zerlegen, erfolglos geblieben sind. Die Zahl der bis jetzt bekannten Elemente beläuft sich auf 63; wir dürfen sie jedoch nicht für abgeschlossen halten, da wir von den Bestandtheilen der Erdoberfläche nur die verbreiteteren genauer kennen, die seltneren noch nicht genügend untersucht und sehr viele vielleicht uns noch gar nicht bekannt sind. — Die aus der oben erwähnten Zerlegung des Kalkspathes hervorgehende Kohlensäure sowohl, wie die Kalkerde sind beide wiederum zusammengesetzt: die Kohlensäure aus Kohlenstoff und Sauerstoff, die Kalkerde aus Calcium und Sauerstoff. Alle Versuche, einen dieser drei Körper, Kohle, Calcium und Sauerstoff, in weitere einfachere Bestandtheile zu zerlegen, sind bis jetzt mißlungen, wir zählen sie daher zu den Elementen.

Durch die chemische Vereinigung zweier oder mehrerer Elemente mit einander entstehen *zusammengesetzte Körper* (chemische Verbindungen). Die Darstellung einer solchen chemischen Verbindung wird als *Synthese* bezeichnet, während man unter *Analyse* die Zerlegung eines zusammengesetzten Körpers in seine Elemente versteht. Die Analyse kann eine *qualitative* sowie eine *quantitative* sein. Die qualitative Analyse hat nur festzustellen, welche Elemente überhaupt in einer Verbindung enthalten sind, während die quantitative zu gleicher Zeit die Aufgabe

hat, die Gewichtsmengen zu erforschen, nach denen die einzelnen Elemente in der zu untersuchenden Substanz mit einander vereinigt sind.

Die Atomentheorie als Grundlage der Lehre von den bestimmten Proportionen.

§. 6. Während wir durch fortgesetzte chemische Zerlegung der Körper zu unzerlegbaren Stoffen (Elementen) gelangen, hat eine fortgesetzte mechanische Theilung eines Körpers, selbst mit den vollkommensten Theilungs- und Beobachtungsmitteln, bisher noch nicht bis zur Grenze der Theilbarkeit geführt, vielmehr bleiben wir von dieser noch immer so weit entfernt, daß auf diesem Wege die Frage nicht entschieden werden kann: ob in den Körpern der von ihnen eingenommene Raum durch ein Continuum von Materie ausgefüllt ist, oder ob sie aus gesonderten Theilchen zusammengesetzt sind, zwischen welchen sich mehr oder weniger große Zwischenräume befinden. Nur auf Grund der letzteren Vorstellungsweise sind wir im Stande, uns von dem eigentlichen Vorgange beim chemischen Proceß ein anschauliches Bild zu machen, und für das Gesetz der Vereinigung der Stoffe untereinander nach bestimmten Gewichtsverhältnissen eine befriedigende Erklärung zu finden. Indem man sie mit allen bekannten Thatsachen in Einklang zu bringen gesucht hat, ist daraus eine consequent durchgebildete Theorie geworden, welche, weil man sich die kleinsten Theile nicht weiter theilbar denkt und deshalb Atome (ἄτομος, untheilbar) nennt, Atomentheorie heißt. Diese Theorie darf mit den gleichnamigen älteren philosophischen Versuchen, das Wesen der Materie zu erklären, nicht verwechselt werden. Ihr eigentlicher Begründer war im ersten Decennium des gegenwärtigen Jahrhunderts der Schottische Physiker Dalton. Mit der Fortentwicklung der Chemie wurde sie weiter ausgebildet, und hat sich allmälig allseitige unbedingte Anerkennung erworben. Wenige wissenschaftliche Theorien kommen ihr gleich an umfang- und resultatreicher Einwirkung auf Förderung des exacten Forschens. Sie muß daher schon darum Jeden, welcher sich mit chemischen Studien beschäftigt, interessiren, wenn er auch nicht durch dieselbe für das Verständniß der chemischen Erscheinungen eine so wesentliche Hülfe fände, wie man es von ihr rühmen darf.

Um nun vermittelst der Atomentheorie chemische Vorgänge (Processe) erklären zu können, nehmen wir an, daß die Atome eines und desselben Elementes gleiche Größe und gleiches Gewicht haben, während die Atomgewichte verschiedener Elemente unter sich wieder verschieden sind. Eine chemische Verbindung entsteht dann auf die Weise, daß sich die Atome der betreffenden Elemente in festbestimmter Zahl und daher auch nach bestimmten Gewichtsverhältnissen an einander lagern. So vereinigen sich z. B. zwei Atome Wasserstoff mit einem Atom Sauerstoff zu Wasser. Diese Verbindung von zwei Atomen Wasserstoff mit einem Atom Sauerstoff wird als ein Molekül Wasser bezeichnet. Den Namen Molekül gebraucht man nämlich für die kleinsten Theile einer chemischen Verbindung;

früher wurde hierfür der Ausdruck „zusammengesetztes Atom" gebraucht. Das Gewicht eines solchen Moleküls muß immer gleich sein der Summe der Gewichte der Atome, durch deren Aneinanderlagerung es gebildet wird.

Zahlreiche Untersuchungen haben zu der Annahme geführt, daß die Atome vieler Elemente nicht im freien Zustande als solche existiren können, sondern daß zwei oder mehr Atome zu einem Molekül (einem sogenannten physikalischen Molekül) zusammentreten, so daß der Begriff des Moleküls nach dieser Richtung hin erweitert werden muß. Ebenso müssen wir den Begriff der chemischen Verwandtschaftskraft oder Affinität dahin ausdehnen, daß wir unter Affinität überhaupt die Kraft verstehen, welche die Atome zu Molekülen vereinigt und zusammenhält.

§. 7. Durch möglichst genaue Versuche hat man die Gewichtsverhältnisse ermittelt, wornach die Elemente sich mit einander verbinden. Diese Gewichtsverhältnisse werden zu bestimmten feststehenden Zahlen, wenn man das Gewicht eines der Elemente gegen die übrigen als Einheit annimmt. Diese Zahlen werden Atomgewichte genannt, da sie uns das relative Gewicht der Atome angeben. Da sich z. B. das Gewicht eines Atoms Wasserstoff zu dem Gewichte von einem Atom Chlor verhält wie 1 zu 35,5, so muß in der Verbindung beider Elemente, in der ein Atom des einen mit einem Atom des andern vereinigt ist, stets dasselbe Gewichtsverhältniß obwalten, mag die Menge der Verbindung sein, welche sie will.

Da es an und für sich einerlei ist, welcher Stoff zur Vergleichung der Atomgewichte den übrigen als Einheit zu Grunde gelegt wird, so liegt es am nächsten, entweder denjenigen zu wählen, der in chemischer Beziehung der wichtigste ist, und man war deshalb früher übereingekommen, das Atomgewicht des Sauerstoffs gleich 100 zu setzen; oder man giebt dem Wasserstoff den Vorzug, sofern sein Atomgewicht das kleinste ist, und wenn es als Einheit angenommen wird, sehr viele andere Atomgewichte Zahlen ohne Bruch geben. Diese Rücksichten sind seit einiger Zeit zu überwiegender Geltung gekommen, und werden daher auch allen unseren ferneren Atomgewichtsangaben und Berechnungen die auf Wasserstoff als Einheit bezogenen Atomzahlen zu Grunde liegen.

Die Atomzahlen geben nicht nur die Gewichtsmengen an, nach denen sich die Elemente mit einander verbinden, sondern sie sind zu gleicher Zeit ein Ausdruck für die Gewichtsverhältnisse, nach denen sich die Elemente gegenseitig in Verbindungen vertreten können. In diesem Sinne werden sie auch als Aequivalentgewichte (äquivalent = gleichwerthig) bezeichnet. So z. B. verbinden sich 56 Gewichtstheile Eisen mit 16 Theilen Sauerstoff, 56 Eisen mit 32 Schwefel, 32 Schwefel mit 200 Quecksilber. Sollen also Eisen, Schwefel und Quecksilber sich gegenseitig vertreten, so haben 56 Theile Eisen, oder 32 Schwefel oder 200 Quecksilber gleiche Geltung mit 16 Theilen Sauerstoff.

§. 8. Die folgende Tabelle giebt eine Uebersicht über die Atom- oder Aequivalentgewichte der einfachen Körper in alphabetischer Reihenfolge. Die erste Rubrik enthält den Namen des Elementes, die zweite sein der Abkürzung wegen gebräuchliches Zeichen, nämlich den Anfangs-

buchstaben des lateinischen Namens. Wo die Namen mehrerer Stoffe einen gleichen Anfangsbuchstaben haben, fügt man noch einen zweiten Buchstaben hinzu, außer bei demjenigen von ihnen, der am gewöhnlichsten vorkommt. Z. B. Kohle heißt Carbo, das Zeichen ist C; wir haben aber auch ein Calcium (das Metall der Kalkerde), wir bezeichnen es mit Ca; Cerium wird bezeichnet Ce, Kobalt Co, Kupfer Cu, Chrom Cr u. s. w. Die dritte Rubrik endlich enthält die Atomgewichte, dasjenige des Wasserstoffs gleich 1 gesetzt.

Aluminium	Al	27,4	Jod	J	127	Sauerstoff	O	16
Antimon	Sb	122	Kalium	K	39,1	Schwefel	S	32
Arsen	As	75	Kobalt	Co	59	Selen	Se	79,4
Baryum	Ba	137	Kohlenstoff	C	12	Silber	Ag	108
Beryllium	Be	9,4	Kupfer	Cu	63,4	Silicium	Si	28
Blei	Pb	207	Lanthan	La	92,8	Stickstoff	N	14
Bor	B	11	Lithium	Li	7	Strontium	Sr	87,5
Brom	Br	80	Magnesium	Mg	24	Tantal	Ta	182
Cadmium	Cd	112	Mangan	Mn	55	Tellur	Te	128
Cäsium	Cs	133	Molybdän	Mo	92	Thallium	Te	204
Calcium	Ca	40	Natrium	Na	23	Thorium	Th	231
Cerium	Ce	92	Nickel	Ni	59	Titan	Ti	50
Chlor	Cl	35,5	Niob	Nb	95	Uran	Ur	120
Chrom	Cr	52	Osmium	Os	199,2	Vanadin	Vd	51,3
Didym	Di	96	Palladium	Pd	106,6	Wasserstoff	H	1
Eisen	Fe	56	Phosphor	P	31	Wismuth	Bi	210
Erbium	Er	112,6	Platin	Pt	197,4	Wolfram	W	184
Fluor	Fl	19	Queckfilber	Hg	200	Yttrium	Y	61,7
Gold	Au	197	Rhodium	Rh	104,4	Zink	Zn	65,2
Indium	In	75,8	Rubidium	Rb	85,4	Zinn	Sn	118
Iridium	Ir	198	Ruthenium	Ru	104,4	Zirkonium	Zr	89,6

§. 9. In gleicher Weise, wie man Atome von Molekülen unterscheidet, besteht auch ein Unterschied zwischen Atomgewichten und Molekulargewichten. Letztere bezeichnen die relativen Gewichte der Moleküle und werden gefunden, indem man die Atomgewichte der die Verbindung bildenden Elemente addirt. Das Kochsalz z. B. besteht aus gleichen Atomen Chlor und Natrium, enthält also auf 35,5 Gewichtstheile Chlor 23 Natrium, so daß sein Molekulargewicht beträgt 58,5. Die concentrirte englische Schwefelsäure besteht aus 1 Atom Schwefel, 4 Atomen Sauerstoff und 2 Atomen Wasserstoff; wir finden das Molekulargewicht derselben aus:

1 Atom Schwefel	= 32
4 Atome Sauerstoff (4×16)	= 64
2 Atome Wasserstoff (2×1)	= 2
Molekulargewicht der engl. Schwefelsäure	= 98

Mit Hülfe der vorstehenden Tabelle wird es nun leicht, die Zusammensetzung jeder Verbindung nach Gewichtsprocenten zu finden, wenn wir wissen, wie viel Atome von jedem Element in der Verbindung enthalten sind. So z. B. finden wir durch leichte Rechnung für die eben genannte Schwefelsäure den Procentgehalt von 65,306 Sauerstoff, 32,653 Schwefel und 2,040 Wasserstoff.

Bestimmung der Atom- und Molekulargewichte.

§. 10. Eine ausführliche Auseinandersetzung der verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Atomgewichte würde für den Zweck dieses Buches zu weit führen, und es soll nur bemerkt werden, daß dieselbe oft mit großen Schwierigkeiten verknüpft ist, da das Atomgewicht eines Elementes nicht aus der Zusammensetzung einer einzelnen Verbindung, sondern nur durch Betrachtung der Zusammensetzung sehr vieler seiner Verbindungen mit annähernder Sicherheit gefunden werden kann. Von besonderer Wichtigkeit hierbei ist es, die Molekulargewichte möglichst vieler Verbindungen des betreffenden Elementes zu kennen, und auch diese können auf rein chemischem Wege nur in den seltensten Fällen gefunden werden. Nur mit Hülfe eines physikalischen Gesetzes sind wir im Stande, die Molekulargewichte aller derjenigen Verbindungen zu bestimmen, welche sich ohne Zersetzung in den gasförmigen Zustand überführen lassen, oder schon unter gewöhnlichen Verhältnissen sich in diesem befinden. Dies Gesetz ist das schon im Jahre 1811 von Avogadro aufgestellte, aber bis in die neuere Zeit fast unbeachtet gebliebene und sagt, daß die Räume, welche alle Körper in Gasform einnehmen (die Molekularvolumina) bei allen Verbindungen gleich groß sind. Das Molekularvolumen einer Verbindung wird gefunden, indem man das Molekulargewicht durch das specifische Gewicht dividirt. Beziehen wir das specifische Gewicht d irgend einer chemischen Verbindung in Gasform auf die Luft als Einheit und bezeichnen mit m das Molekulargewicht, so ergiebt sich die Formel

$$\frac{m}{d} = 28.\ 9$$

und aus dieser $m = 28.\ 9.\ d$

Die Zahl 28. 9 ist eine constante durch sehr genaue Versuche festbestimmte Größe. Nach dieser Formel finden wir also das Molekulargewicht einer Verbindung, wenn wir das specifische Gewicht ihres Gases (die Dampfdichte) mit der constanten Zahl 28, 9 multipliciren. Beziehen wir die Dampfdichte statt auf die atmosphärische Luft auf den Wasserstoff als Einheit, so finden wir, da die Luft 14,45 mal schwerer als Wasserstoff ist, einen weit einfacheren Ausdruck für das Molekulargewicht, nämlich

$$m = d.\ 2$$

d. h. das specifische Gewicht aller Verbindungen in Gasform auf den Wasserstoff als Einheit bezogen, ist die Hälfte ihres Molekulargewichtes.

Die specifische Wärme kann ebenfalls zu einer, wenn auch nur annähernden Bestimmung des Atomgewichtes führen, da bei den meisten Elementen die specifische Wärme dem Atomgewicht umgekehrt proportional sich verhält. Bezeichnen wir mit a das Atomgewicht, mit w die specifische Wärme, so haben wir die Formel

$$a = \frac{6.\ 25}{w},$$

in welcher die Zahl 6. 25 ebenfalls eine durch Versuche gefundene constante Zahl ist, wenigstens haben sich für die Atomwärme der meisten Elemente Zahlen zwischen 6,0 und 6,5 ergeben.

Die für die Dampfdichte gefundenen Zahlen sind es nun ganz besonders gewesen, welche zu der Annahme geführt haben, daß die Atome vieler Elemente nicht im freien Zustande existiren können, sondern daß zwei oder mehr Atome zu einem Molekül vereinigt sind.

Formeln oder Zeichen für chemische Verbindungen und Processe.

§. 11. Die in der Tabelle dem Namen der einzelnen Elemente beigefügten Zeichen (Anfangsbuchstaben der lateinischen Namen) dienen nicht allein zur Abkürzung für die Bezeichnung der Elemente, sondern, indem man die Zeichen mehrerer Elemente nebeneinander setzt, deutet man an, daß die betreffenden Elemente chemisch mit einander verbunden sind und bezeichnet durch beigefügte Zahlen die Menge der Atome, welche in einem Molekül der Verbindung enthalten sind. Die auf diese Weise entstandenen chemischen Formeln sind nicht nur Ausdrücke für die qualitative, sondern zu gleicher Zeit auch für die quantitative Zusammensetzung der Verbindungen. So bedeutet z. B. die Formel für das Wasser H_2O, daß in demselben 2 Atome, also 2 Gewichtstheile Wasserstoff mit 1 Atom, 16 Gewichtstheilen Sauerstoff zu einem Molekül Wasser verbunden sind.

Häufig drückt man durch eine chemische Formel aus, in welcher Weise man sich die Atome in der Verbindung neben einander gelagert denkt; man unterscheidet diese Constitutionsformeln von den empirischen Formeln, welche nur die Zusammensetzung einer Verbindung angeben, wie wir dieselbe durch die Analyse erfahren. So z. B. drückt die empirische Formel für den Salpeter, NO_3K, aus, daß in demselben 1 Atom Stickstoff, 3 Atome Sauerstoff und 1 Atom Kalium enthalten sind, während die Constitutionsformel für denselben, NO_2. OK, ausdrückt, daß das Stickstoffatom mit 2 Sauerstoffatomen direct, mit dem Kaliumatom aber nur durch Vermittlung eines Sauerstoffatoms verbunden ist.

Die chemischen Formeln dienen ferner dazu, uns ein Bild von den Vorgängen (Reactionen, chemischen Processen) zu geben, welche stattfinden, wenn zwei verschiedene Körper so auf einander einwirken, daß sie sich gegenseitig zersetzen und zur Bildung neuer Verbindungen Veranlassung geben. So findet z. B. bei dem in §. 2 erwähnten Vorgange, beim Uebergießen von Kalkspath mit einer Säure, z. B. Salzsäure eine chemische Umsetzung in der Weise statt, daß Chlorcalcium, Wasser und Kohlensäuregas gebildet werden. Wir drücken diesen Vorgang durch folgende Gleichung aus:

$$\underset{\text{Kohlensaures Calcium}}{C\,O_3\,Ca} + 2\,(H\,Cl) = \underset{\text{Salzsäure}}{Ca\,Cl_2} + \underset{\text{Chlorcalcium}}{C\,O_2} + \underset{\text{Kohlensäure}}{H_2\,O}. \quad \underset{\text{Wasser}}{}$$

Diese Gleichung drückt aus, daß beim Zusammenkommen von 1 Molekül kohlensaurem Calcium (bestehend aus 12 Gewichtstheilen

Kohlenstoff, 48 Sauerstoff und 40 Calcium) mit 2 Molekülen Salzsäure (2 Gewichtstheilen Wasserstoff und 71 Chlor), sich die 40 Calcium mit den 71 Chlor zu Chlorcalcium vereinigen, während die beiden Wasserstoffatome mit einem Atom (16 Gewichtstheilen) Sauerstoff zu Wasser zusammentreten und die anderen beiden Sauerstoffatome (32 Gewichtstheile) mit dem Kohlenstoffatom (12 Gewichtstheilen) zu Kohlensäure verbunden bleiben. Letztere entweicht dabei unter Aufbrausen in Gasform.

Atomigkeit oder Valenz der Elemente.

§. 12. Wie bereits früher (§. 7) bemerkt, sind die Zahlen für die Atomgewichte zu gleicher Zeit ein Ausdruck für die relativen Gewichtsmengen, nach denen sich die Elemente in Verbindungen gegenseitig vertreten (substituiren) können. Eine consequente Verfolgung aller durch diese Substitutionserscheinungen angeregter Fragen hat nun zu der Auffindung der Thatsache geführt, daß die Atome eines Elementes bei Verbindungen mit den Atomen eines andern Elementes eine verschiedene atombindende Kraft zeigen, mit anderen Worten, daß bei der gegenseitigen Vertretung der Elemente die Gleichwerthigkeit (Aequivalenz) nur für einzelne Gruppen derselben nach gleicher Atomenzahl stattfindet, daß die Glieder verschiedener Gruppen dagegen einander nach ungleicher, aber fest normirter Atomenzahl gleichwerthig sind, und daß auf derselben Norm auch das Zusammensetzungsverhältniß der Verbindungen beruht. Diese atombindende Kraft bezeichnet man als Werthigkeit, Atomigkeit oder Valenz.

Indem wir die übrigen Elemente mit dem Wasserstoff vergleichen, zeigt sich, daß 1 Atom desselben äquivalent ist 1 Atom Chlor, ebenso einem Atom resp. Jod, Brom, Fluor, Kalium, Natrium u. s. w. Wir rechnen daher alle diese Elemente zu der Gruppe der einatomigen Stoffe. Dagegen gehören immer 2 Atome Wasserstoff oder eines andern einatomigen Körpers dazu, um in einer Verbindung die Stelle zu ersetzen, welche 1 Atom Sauerstoff, ebenso 1 Atom Schwefel, Selen oder Tellur einnimmt. Diese Stoffe sind also zweiatomig.

In analogem Sinne sind Bor, Wismuth, Gold dreiatomig, Kohlenstoff und Silicium vieratomig u. s. w. Andere Elemente sind verschiedenwerthig und treten z. B. wie der Stickstoff bald drei- bald fünfatomig auf. Nimmt man die durch 1 Atom Wasserstoff repräsentirte Verwandtschaftsgröße als Verwandtschaftseinheit, so kann man sagen, O repräsentire 2, B 3, C 4 Verwandtschaftseinheiten.

Nach ihrer Werthigkeit geordnet, können wir folgende Gruppen von Elementen unterscheiden:

Einwerthige Elemente:		Jod	J
Wasserstoff	H	Fluor	Fl
Chlor	Cl	Kalium	K
Brom	Br	Natrium	Na

Einwerthige Elemente:

Cäsium	Cs
Rubidium	Rb
Lithium	Li
Silber	Ag

Zweiwerthige Elemente:

Sauerstoff	O
Schwefel	S
Selen	Se
Tellur	Te
Baryum	Ba
Strontium	Sr
Calcium	Ca
Magnesium	Mg
Beryllium	Be
Zink	Zn
Cadmium	Cd
Indium	In
Kupfer	Cu
Quecksilber	Hg
Yttrium	Y
Erbium	Er
Cerium	Ce
Lanthan	La
Didym	Di

Dreiwerthige Elemente:

Bor	B
Wismuth	Bi
Gold	Au

Zwei- oder dreiwerthige Elemente:

Nickel	Ni
Kobalt	Co
Eisen	Fe
Mangan	Mn
Chrom	Cr
Aluminium	Al
Uran	Ur

Vierwerthige Elemente:

Kohlenstoff	C
Silicium	Si
Titan	Ti
Zirkonium	Zr
Thorium	Th

Zwei- oder vierwerthige Elemente:

Zinn	Sn
Blei	Pb
Platin	Pt
Iridium	Ir
Palladium	Pd
Osmium	Os
Rhodium	Rh
Ruthenium	Ru

Drei- oder fünfwerthige Elemente:

Stickstoff	N
Phosphor	P
Arsen	As
Antimon	Sb
Vanadin	Vd
Niob	Nb
Tantal	Ta

Sechswerthige Elemente:

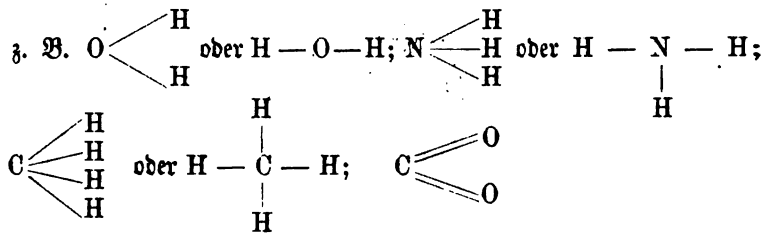
Wolfram	Wo
Molybdän	Mo

Die Atomigkeit eines Stoffes wird ausgedrückt durch eine entsprechende Anzahl von Strichen über oder neben seinem Zeichen, oder durch römische Zahlen über dem letztern;

I II IV

z. B. H, H— oder H; O, O= oder O; C, C≡ oder C

In analoger Weise kann man durch Linien die Anzahl von Verwandtschaftseinheiten bezeichnen, durch welche ein Atom eines Elementes in einer Verbindung mit einem oder mehreren Atomen eines anderen zusammengehalten wird;

z. B.  oder H — O — H; oder H — N — H;

 oder H — C — H;

§. 13. Sind in einer chemischen Verbindung die Verwandtschaftseinheiten der einzelnen Elemente unter einander vollständig ausgeglichen, so bezeichnet man die Verbindung als eine gesättigte, ist dies nicht der Fall, so heißt sie ungesättigt.

In den ungesättigten Verbindungen, die man auch als Radicale bezeichnet, sind stets noch eine oder mehrere Verwandtschaftseinheiten übrig, deren Zahl der Atomengruppe die entsprechende Werthigkeit verleiht. Die Gruppe NO_2 z. B. muß einwerthig sein; es kann daher die in ihr noch freie Verwandtschaftseinheit gesättigt werden durch ein Atom eines einwerthigen Elementes (NO_2 K) oder auch durch eine andere einwerthige Atomengruppe (NO_2 OH = NO_3 H = Salpetersäure). Die Gruppe SO_2 muß zweiwerthig sein, da durch das zweiwerthige Schwefelatom nur zwei von den vier in den beiden Sauerstoffatomen vorhandenen Verwandtschaftseinheiten ausgeglichen sind; u. s. w.

REESE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY
OF
CALIFORNIA

Erster Abschnitt.

Die nichtmetallischen Elemente.

§. 14. Von den 63 einfachen Körpern, die man bis jetzt als solche aufgefunden hat, sind viele von so beschränktem Vorkommen und stehen insbesondere zu den Erscheinungen in der Landwirthschaft in so gar keiner Beziehung, daß wir sie uns höchstens dem Namen nach zu bemerken haben. Die am allgemeinsten verbreiteten Stoffe sind zugleich diejenigen, welche in die Oekonomie der lebenden und todten Natur allenthalben eingreifen, deren Studium uns daher Aufschluß zu geben vermag über die uns umgebenden mit unserer Existenz im nächsten Zusammenhange stehenden Erscheinungen. Sie sind in der uns umgebenden Luft, im Wasser, in der Ackererde, im thierischen und pflanzlichen Körper, in den Nahrungsmitteln, im Dünger ꝛc. enthalten. Durch ihre allgemeine Verbreitung sind die Bedingungen der animalischen und vegetabilischen Existenz allenthalben auf die mannichfaltigste Weise über die Erdoberfläche ausgetheilt.

Wir könnten die Elemente in einer Ordnung und Reihenfolge abhandeln, welche von ihrer Verbreitung und Wichtigkeit entlehnt wäre, oder könnten Eintheilungsprincipien befolgen, worin wir einen Maßstab für die Beziehung jedes Stoffes zur Pflanzen- und Thierproduction fänden. Hierdurch würden wir jedoch mehr oder weniger den Weg verlassen müssen, der uns allmälig von den einfachsten chemischen Erscheinungen auf einen immer höhern Standpunkt in der Wissenschaft führt; wir würden vielleicht unser Hauptziel, die Grundsätze der Wissenschaft kennen zu lernen, von denen aus allein die wahre und gründliche Erkenntniß der durch die Wissenschaft zu entwickelnden praktischen Principien möglich ist, minder vollkommen erreichen. Darum schließen wir uns der Anordnung und Eintheilung an, welche mit geringen Modificationen schon seit langer Zeit für wissenschaftliche Lehrbücher und Lehrvorträge angenommen ist, und wonach wir die Elemente zunächst eintheilen in Nichtmetalle oder Metalloide und Metalle.

Beide Hauptabtheilungen zerfallen wieder in besondere Gruppen, deren einzelne Glieder nach ihren chemischen Eigenschaften zusammen gehören, auch wohl durch einen einzelnen Körper allein repräsentirt sein

können. — Eine eigentliche Grenze ist zwischen den Metallen und Metalloiden nicht zu ziehen: obschon bei den meisten Elementen nicht zweifelhaft sein kann, welcher Abtheilung sie zugezählt werden müssen, wenn überhaupt das ganze Eintheilungsprincip fortbestehen soll; so ist doch die Sonderung bei mehreren dadurch erschwert, daß dieselben nach Maßgabe des Glanzes, des Wärme- und Elektricitäts-Leitungsvermögens den Metallen angehören, in ihren chemischen Eigenschaften aber sich unzweideutigen Metalloiden nahe anschließen; oder nach einzelnen physikalischen Eigenschaften gehören sie zu den Metallen, nach anderen zu den Metalloiden u. s. w. — Indem wir den vorwaltenden Charakter entscheiden lassen, zählen wir folgende 15 Elemente zu den Metalloiden:

1) Sauerstoff.
2) Wasserstoff.
3) Stickstoff.
4) Kohlenstoff.
5) Bor.
6) Kiesel.
7) Schwefel.
8) Selen.
9) Tellur.
10) Phosphor.
11) Arsen.
12) Chlor.
13) Brom.
14) Jod.
15) Fluor.

Diese Reihenfolge ist zum Theil nur dadurch gerechtfertigt, daß uns darin die für das organische Leben und für den ganzen Haushalt der Natur wichtigsten Stoffe zuerst begegnen.

Der Sauerstoff (Oxygenium).

Zeichen: O, Atomgewicht = 16.

§. 15. Von Priestley 1774, und unabhängig davon 1775 von Scheele entdeckt, wird er mit Recht an die Spitze der ganzen Chemie gestellt, da seine Entdeckung und die Folgerungen, die sich daraus ergaben, gegen Ende des vorigen Jahrhunderts den Ausgangspunkt für die Begründung der Chemie als Wissenschaft bildeten. Aber auch wenn ihm dies Verdienst nicht gebührte, so müßten wir ihm die erste Stelle unter den Elementen anweisen, da er am verbreitetsten von allen ist, und vermöge seiner chemischen Eigenschaften tief in die Stoffmetamorphose der Körper eingreift. Der feste Theil der Erdrinde enthält wenigstens $^1/_3$ seines Gewichtes Sauerstoff in chemischer Verbindung, das Wasser enthält beinahe 89, die atmosphärische Luft 23 Gewichtstheile desselben. Die Bestandtheile des thierischen und pflanzlichen Körpers sind größtentheils Sauerstoffverbindungen.

Einige Sauerstoffverbindungen verlieren den Sauerstoff ganz oder theilweise unter dem zersetzenden Einfluß einer höhern Temperatur. Es beruhen hierauf die gewöhnlichen Methoden zur Darstellung von reinem Sauerstoff, wie wir ihn zum Studium seiner Eigenschaften sowie zu anderweitigen chemischen Versuchen und auch wohl zu technischen Zwecken bedürfen. Sehr geeignet, um sich einige der instructivsten Anschauungen für das Verständniß der ersten Grundlehren der Chemie zu verschaffen, ist der Versuch der Darstellung von Sauerstoff durch Glühen des rothen Queckſilberoxyds. — Oxyde nennen wir überhaupt alle Verbindungen des Sauerstoffs mit anderen Elementen, insbesondere aber die meisten seiner Verbindungen mit den Metallen. Der Name Oxyd ist entlehnt von dem griechischen Worte ὀξύς, sauer. Man beobachtete nämlich bald nachdem man den Sauerstoff kennen gelernt hatte, daß er gewisse Stoffe, indem er sich mit ihnen verbindet, zu Säuren mache, z. B. den Schwefel, Phosphor und andere; man glaubte, daß er in den Säuren (die nähere Erklärung dieses Begriffes folgt später), einen vorwaltenden Bestandtheil bilde; daher denn, nachdem diese Ansicht über seine Bedeutung festgewurzelt war, er den Namen Oxygenium, säureerzeugender Stoff oder Sauerstoff erhielt, und daher auch die anderen nicht sauren Verbindungen desselben Oxyde benannt wurden.

Von den Metallen haben einige so geringe Verwandtschaft zum Sauerstoff, daß ihre Oxyde durch bloße Hitze vollständig zerlegt werden können. Es sind dies die sogenannten edlen Metalle, zu denen nach dieser Definition außer Gold, Silber, Platin auch das Queckſilber gehört. Das Bleioxyd, Kupferoxyd, Zinkoxyd, Eisenoxyd dagegen sind Beispiele von Metalloxyden, welche selbst in starker Glühhitze ihren Sauerstoff nicht abgeben. Für unseren vorliegenden Versuchszweck zieht man unter den Oxyden der edlen Metalle das Queckſilberoxyd vor, weil es sich leicht darstellen läßt und weil man den Proceß seiner Zerlegung klar übersehen kann.

Verbindet man den Schnabel einer Retorte, in der 10 Gramm Queckſilberoxyd enthalten sind, luftdicht mit dem einen Tubulus einer tubulirten Vorlage, in deren anderen Tubulus ein Glasrohr, gleichfalls luftdicht, eingepaßt ist, so daß das Glasrohr vermittelst einer knieförmigen Biegung mit seinem Ende in ein mit Wasser gefülltes Gefäß hineinreicht; so wird beim Erwärmen der Retorte mittelst einer Spirituslampe zuerst die in der Retorte enthaltene Luft durch die Hitze ausgedehnt, und ein dieser Ausdehnung entsprechender Theil derselben zu der Mündung des Glasrohrs (ein zu solchem Zweck benutztes Glasrohr heißt Entbindungsrohr) herausgedrängt. Man bemerkt die Luft durch ihr Emporsteigen in dem Wasser, in welches das Entbindungsrohr hineinragt, und kann sie in ein mit Wasser gefülltes und mit der Mündung nach unten gekehrtes cylindrisches Glasgefäß eintreten lassen, aus welchem sie das Wasser allmälig verdrängt. Nach einiger Zeit läßt das Hervorkommen von Luftblasen nach, und beginnt erst dann wieder lebhafter, wenn das Queckſilberoxyd so stark erhitzt ist, daß es sich zu zersetzen anfängt. Die braune Farbe, welche es während dem annimmt, ist eine blos physische Veränderung; sie geht wieder in Roth über, sobald die Hitze gemindert

wird. Während die beim Beginn des Erwärmens ausgetriebene Luft nur ein durch die Wärme ausgedehnter Antheil der ursprünglich in der Retorte gewesenen atmosphärischen Luft war, rührt die später sich entwickelnde aus dem zersetzten Queckſilberoxyd her. — Die Zersetzung des Queckſilberoxyds erkennt man nicht nur an der reichlicheren und regelmäßig fortgehenden Luftentwickelung, sondern auch an dem metallischen Queckſilber, welches zuerſt den Hals der Retorte wie ein Spiegel inwendig überzieht, später sich zu Tropfen vereinigt, und in die Vorlage herabfließt.

Modificirt man den Verſuch so, daß man das Gewicht des Queckſilbers und das Volumen des von demſelben getrennten Sauerſtoffgaſes genau beſtimmen kann; so erhält man aus 10 Gramm Queckſilberoxyd 9,26 Gramm Queckſilber und etwas über 517 Cubikcentimeter Sauerſtoff, deſſen Gewicht 0,74 Gramm beträgt. Es kommen alſo auf 16 Gramm Sauerſtoff 200 Gramm Queckſilber. Dies entſpricht den Atomenzahlen beider, und wir folgern daher: im Queckſilberoxyd ſei 1 Atom Queckſilber mit 1 Atom Sauerſtoff verbunden. — Daſſelbe proportionale Verhältniß muß ſich bei jeder Wiederholung des Verſuchs ergeben, da es zu den weſentlichen Charakteren der chemiſchen Verbindungen gehört, nach unabänderlichen Gewichtsverhältniſſen zuſammengeſetzt zu ſein.

Das aus dem Queckſilberoxyd abgeſchiedene oder ſonſt rein dargeſtellte Sauerſtoffgas läßt ſich leicht von der atmoſphäriſchen Luft, der es dem Anſehen nach vermöge ſeiner Farbloſigkeit gleicht, unterſcheiden: man braucht nur einen glimmenden Holzſpahn hineinzutauchen; derſelbe entflammt ſogleich mit glänzendem Lichte, und die ſo eingeleitete lebhaftere Verbrennung ſetzt ſich noch kurze Zeit fort.

Um größere Mengen Sauerſtoffgas darzuſtellen, bedient man ſich entweder des Braunſteins oder des chlorſauren Kaliums. Der erſtere iſt eine Verbindung des Mangans mit Sauerſtoff, nach dem Verhältniß von 2 Atomen Sauerſtoff auf 1 Atom Metall ($Mn\ O_2$) zuſammengeſetzt. Seiner chemiſchen Natur nach gehört er zu den Superoxyden; darunter verſteht man Sauerſtoffverbindungen, welche weder ſelbſt Säuren ſind, noch ſich mit Säuren verbinden können, außer wenn ſie zuvor einen Theil ihres Sauerſtoffs abgegeben haben. Zwei von den Verbindungen des Mangans mit Sauerſtoff haben baſiſche Eigenſchaften, d. h. können ſich mit Säuren zu Salzen vereinigen, nämlich das Manganoxyd, beſtehend aus 2 Atomen Mangan und 3 Atomen Sauerſtoff ($Mn_2\ O_3$), und das Manganoxydul, beſtehend aus 1 At. Mangan und 1 At. Sauerſtoff ($Mn\ O$). Beide Oxyde verbinden ſich auch unter einander; dieſe Verbindung ($Mn_3\ O_4$) entſteht, wenn das Manganſuperoxyd ſtark geglüht wird. Da ſie auf 3 At. Mangan 4 At. Sauerſtoff enthält, der Braunſtein dagegen auf 3 At. Mangan 6 At. Sauerſtoff; ſo beträgt die Quantität des Sauerſtoffs, welche aus dem Manganſuperoxyd durch Glühen ausgetrieben wird, $^2/_6$ oder $^1/_3$ ſeines geſammten Sauerſtoffgehaltes, d. i. ungefähr 12 Gewichtsprocente. Dieſe Ausbeute berechnet ſich ganz einfach aus den angeführten Atomenverhältniſſen: dem Verhältniß von 1 At. Mangan auf 2 At. Sauerſtoff

entspricht das Gewichtsverhältniß 55 : 32; in 55 + 32 d. i. in 87 Gewichtstheilen Manganſuperoxyd ſind alſo 32, oder in 100 Theilen 36,8 Sauerſtoff enthalten; der dritte Theil hiervon iſt 12,26. Eine ſolche Ausbeute iſt aber nur zu erzielen unter Bedingungen, welche gewöhnlich unvollkommen erfüllt werden; es muß der Braunſtein reines Manganſuperoxyd ſein, und beim Glühen muß eine hinreichend hohe und hinreichend lang andauernde Temperatur einwirken. Der letzteren Bedingung wäre leicht zu entſprechen; dagegen iſt der käufliche Braunſtein immer mehr oder weniger verunreinigt mit Stoffen, welche die Ausbeute an Sauerſtoff beſchränken, oder das Gas wohl gar verunreinigen, z. B. mit Kohlenſäure. Es iſt ſchon ein recht guter Braunſtein, welcher beim Glühen 10 Gewichtsprocente Sauerſtoff liefert; 1 Kilogramm deſſelben würde alſo 100 Gramm geben. 1,4298 Gr. Sauerſtoff nehmen im gasförmigen Zuſtande bei 0° und dem mittleren Barometerſtande den Raum von 1 Liter ein, 100 Gr. alſo faſt 70 Liter.

Wo es darauf ankommt, daß das Sauerſtoffgas rein ſei von den Beimengungen, mit denen das aus dem Braunſtein dargeſtellte häufig verunreinigt iſt, wendet man als Material zur Gewinnung deſſelben am zweckmäßigſten das chlorſaure Kalium an, ein Salz, deſſen Benutzung zu dieſem Zwecke ſich zugleich dadurch empfiehlt, daß es ohne zu theuer zu ſein nicht die ſchwerfälligen eiſernen Erhitzungsapparate wie der Braunſtein erfordert; ſeine Zerſetzung kann vielmehr ſchon in Glasretorten und bei einer mäßigen Weingeiſtflamme vorgenommen werden. Das chlorſaure Kalium beſteht aus 1 At. Chlor, 3 At. Sauerſtoff und 1 At. Kalium ($Cl O_3 K$), enthält alſo 39,18 Gewichtsprocente Sauerſtoff. Aus 1 Kilogr. des Salzes kann man daher, da es beim Glühen ſeinen ſämmtlichen Sauerſtoff abgiebt (wobei Chlorkalium zurückbleibt) 392,8 Gr. Sauerſtoff oder 274,68 Liter dieſes Gaſes erhalten; welche Ausbeute in der That annähernd erreicht zu werden pflegt.

Die Entwickelung des Sauerſtoffgaſes geht bei gleichmäßig fortgeſetztem Erhitzen des chlorſauren Kaliums nicht regelmäßig vor ſich, da der Vorgang des Zerſetzungsproceſſes theils chemiſch kein ſo einfacher iſt, theils nach Maßgabe der Vermehrung des bei der Zerſetzung entſtehenden ſchwer ſchmelzbaren Chlorkaliums und des als intermediäres Produkt auftretenden überchlorſauren Kaliums das anfangs dünnflüſſige Salzgemiſch immer zähflüſſiger wird. Durch Beimiſchung von etwas Manganſuperoxyd, Kupferoxyd oder Kobaltoxyd wird die Abſcheidung des Sauerſtoffs aus dem erhitzten chlorſauren Kalium befördert und gleichförmiger gemacht. Dieſe Stoffe erleiden dabei ſelbſt keinerlei Veränderung; durch ihre Contactwirkung modificiren ſie nur das Affinitätsverhältniß der bei dem chemiſchen Proceſſe concurrirenden Elemente.

Zu den ſauerſtoffreichen Salzen, welche beim Erhitzen Sauerſtoff abgeben, gehört auch der Salpeter ($N O_3 K$); die Zerſetzung erfordert aber eine ſtärkere Hitze und liefert in den ſpäteren Stadien ein mit Stickſtoffgas gemengtes Sauerſtoffgas.

Als in theoretiſcher Beziehung belehrend verdient noch folgende Methode der Darſtellung erwähnt zu werden.

Der Braunstein, der beim starken Glühen $^1/_3$ seines Sauerstoffs verliert, giebt die ganze Hälfte desselben schon bei mäßiger Hitze ab, wenn er mit Schwefelsäure gemischt ist. Die Schwefelsäure hat die Zusammensetzung $S\,O_4\,H_2$; kommt diese mit Mangansuperoxyd ($Mn\,O_2$) zusammen, so bildet sich schwefelsaures Manganoxydul ($S\,O_4\,Mn$), indem das zweiwerthige Manganatom an die Stelle der beiden Wasserstoffatome tritt, welche sich mit dem einen der beiden im Mangansuperoxyd enthaltenen Sauerstoffatome zu Wasser ($H_2\,O$) verbinden, während das andere Sauerstoffatom frei wird. Der Proceß verläuft nach folgender Gleichung:

$$S\,O_4\,H_2 + Mn\,O_2 = S\,O_4\,Mn + H_2\,O + O.$$

§. 16. Das Auffammeln und Meffen der Gafe ist eine bei chemischen Versuchen häufig vorkommende Operation; weshalb Einiges hier darüber bemerkt werden soll. Verbindet man den Schnabel einer Retorte luftdicht mit einem leeren Kautschukballon oder einer Blase, so geht das aus der Retorte entwickelte Gas in diesen Behälter über, zugleich aber die Luft, womit der leere Raum in der Retorte gefüllt war; außerdem mengt sich das Gas mit dem Residuum von Luft, welche sich noch in dem durch Zusammendrücken unvollständig entleerten Ballon befand. Das Gas wird daher auf diese Weise nicht frei von Luft angesammelt werden können. Für manche Zwecke ist eine solche Verunreinigung ohne Nachtheil, und auch im Uebrigen kann diese Art der Ansammlung des Gases ganz zweckentsprechend für die davon zu machende Verwendung sein. Indem man den aufgeblähten Ballon mit Gewichten beschwert und das Gas aus einem nach Bedürfniß geöffneten Hahne ausströmen läßt, ist die Reichlichkeit des Ausströmens genügend regulirt. Beim Experimentiren mit Gasen, um ihre Eigenschaften zu studiren, bedient man sich gewöhnlich eines Flüssigkeitsbehälters, einer pneumatischen Wanne. Aus der Mündung des Gasentwickelungsapparates oder des mit demselben luftdicht verbundenen Entbindungsrohres treten die Gasblasen durch die Flüssigkeit hindurch in ein mit derselben Flüssigkeit gefülltes und mit dem nach unten gekehrten offenen Ende untergetauchtes Glasgefäß, aus welchem die Flüssigkeit durch das emporsteigende Gas allmälig verdrängt wird. Statt des Wassers ist in manchen Fällen nur Quecksilber anwendbar, da viele Gase vom Wasser reichlich absorbirt oder selbst chemisch verändert werden. Besondere Behälter von der Einrichtung, daß Gase nicht blos bequem und sicher darin angesammelt, sondern auch nach Bedürfniß in andere Gefäße übertragen oder sonst verwendet werden können, nennt man Gasometer.

Zur Meffung von Gasmengen sind die gewöhnlichen Gasometer nur unvollkommene Werkzeuge. Wo es sich um genaue Messungen handelt, braucht der Versuch meistens nur im kleinen Maßstabe ausgeführt zu werden, und erfordert theils die Benutzung besonders sorgfältig graduirter Meßröhren, theils Anwendung aller Hülfsmittel, um den Einfluß des Druckes, unter welchem sich das Gas befindet, und der Temperatur ermitteln zu können. Ist in Berührung mit dem Gase Wasser oder ein anderer bei der vorhandenen Temperatur verdampfender Körper, so muß

die durch dessen Dämpfe bewirkte Ausdehnung gleichfalls in Anrechnung gebracht werden. Kennt man das specifische Gewicht eines Gases, so läßt sich mit Zugrundelegung des Gewichtes eines bestimmten Volumens trockener atmosphärischer Luft von 0° und unter dem mittleren Luftdrucke im Niveau des Meeres (760 Millimeter Quecksilberhöhe) aus dem durch die Messung gefundenen Volumen des Gases sein Gewicht erfahren. Ein Gramm trockene atmosphärische Luft nimmt bei 0° und dem mittleren Barometerstande von 760 Millimeter den Raum von 773 Cubikcentimeter ein. Letztere Zahl hat man mit 1,106, d. i. dem specifischen Gewichte des Sauerstoffgases, zu dividiren, um das Volumen von 1 Gr. Sauerstoffgas gleichfalls bei 0° und 760 Millimeter Druck zu erfahren. Diejenigen, welche sich über Alles, was Gasmessung betrifft, näher unterrichten wollen, finden in dem diesen Gegenstand behandelnden Werke von Bunsen „Gasometrische Methoden" die ergiebigste Auskunft.

Die physikalischen Eigenschaften der Stoffe im Allgemeinen und des Sauerstoffs insbesondere.

§. 17. Der unmittelbaren Wahrnehmung bietet der Sauerstoff keine auffallenden Eigenschaften dar: er erscheint uns äußerlich nicht anders als die atmosphärische Luft, welche 20,96 Volumprocente desselben enthält.

Zu genauerer Charakterisirung eines Körpers, sein physikalisches Verhalten betreffend, haben wir uns eine Anzahl Fragen zu beantworten. Dieselben erstrecken sich zunächst auf seinen Aggregatzustand; ob er also fest, flüssig oder luftförmig sei; und wie diese Zustände durch Wärme, Druck, Anziehung von fremden Körpern u. s. w. modificirt werden. Sofern der Körper fest ist, interessirt uns die Art der Anordnung seiner Theile und ihr Cohäsionsverhältniß, wodurch eine bestimmte krystallinische Gestaltung oder die Unkrystallinität (der amorphe Zustand), ferner seine Härte, Festigkeit, Elasticität bedingt ist. Die aus seinen Adhäsionswirkungen gegen andere Körper hervorgehenden Löslichkeits-, Capillaritäts- ꝛc. Verhältnisse gehören um so mehr hierher, als dadurch nicht selten das besondere chemische Verhalten desselben modificirt ist, auch seine agronomische Bedeutung und seine Beziehung zum pflanzlichen und thierischen Organismus davon wesentlich abhängig sein kann. Wir werden ferner bei jedem festen Körper nach dem Temperaturgrade zu fragen haben, bei welchem er schmilzt, und wobei er aus dem geschmolzenen Zustande in den festen zurückkehrt. Außerdem kommt bei diesen Aggregatveränderungen das Gebunden- und Freiwerden der Wärme wesentlich in Betracht. — Flüssigkeiten werden auf den Grad der Consistenz und was sonst auf ihre Molekularverhältnisse Bezug hat, also auf Capillarität, Endosmose, Diffusion, ferner wie sie sich als Auflösungsmittel gegen andere Flüssigkeiten, feste und luftförmige Stoffe verhalten, zu prüfen sein. Bei den auf die Aenderung des Aggregatzustandes gerichteten Untersuchungen kommt namentlich der Siedepunkt, seine Ab-

hängigkeit von der Zusammensetzung und die Tension der Dämpfe bei Temperaturen unterhalb und jenseits des bei gewöhnlichem Luftdrucke beobachteten Kochpunktes in Betracht. Gasförmige Körper behaupten diesen Aggregatzustand entweder dauernd, oder sie sind coërcibel, d. h. sie werden durch die uns zu Gebote stehenden Mittel der Temperaturverminderung und Zusammendrückung tropfbar flüssig. — Außer den mit der Aenderung des Aggregatzustandes im Zusammenhange stehenden Beziehungen jedes Stoffes zur Wärme ist zu berücksichtigen seine specifische Wärme und deren Verhältniß zum Atomgewichte (§. 10), ferner die Art, wie er die ihm mitgetheilte Wärme leitet, Wärmestrahlen reflectirt und durch seine Masse hindurchgehen läßt; besonders aber auch die Wärmemengen, welche bei seiner chemischen Verbindung mit andern Körpern frei oder, wenn er selbst zusammengesetzt ist, bei seiner Zersetzung gebunden werden. — Das Gewicht betreffend, so interessirt uns immer zunächst das specifische Gewicht, neben welchem wir auch die absolute Gewichtsmenge eines als Einheitsmaß dienenden bestimmten Volums anzugeben pflegen. Hieran knüpfen sich Untersuchungen über den Zusammenhang des specifischen Gewichtes mit chemischen Verhältnissen; so namentlich bei Gasen, indem wir, wenn sie zusammengesetzt sind, ihr Volum mit demjenigen der darin enthaltenen gasförmigen Elemente vergleichen; bei festen und tropfbar flüssigen Körpern, indem wir das specifische Gewicht derselben mit dem Atomgewichte, der Gruppirung der Atome, der specifischen Wärme ꝛc. zusammenstellen. — Das Verhalten zum Lichte macht ein näheres Eingehen auf Farbe, Durchsichtigkeit, Glanz, Lichtbrechung, Polarisation und die chemischen Verhältnisse nothwendig, welche bei dem betreffenden Stoffe durch das Licht hervorgerufen werden. — In Bezug auf Elektricität interessirt hauptsächlich das Leitungsvermögen und bei zusammengesetzten Körpern die Art, wie sie sich unter dem zersetzenden Einflusse der sie durchströmenden Elektricität verhalten. — Die Beziehungen der Stoffe zum Magnetismus sind bisher nur in beschränkter Weise in das Gebiet chemischer Beobachtungen herbeigezogen worden. Erst seitdem man angefangen hat, die diamagnetischen Erscheinungen zu verfolgen, ist die Erkenntniß des Zusammenhangs dieser Naturkraft mit chemischen Verhältnissen in Aussicht gestellt. — Die Schallverhältnisse bieten dem Chemiker keinen irgendwie bedeutenden Anküpfungspunkt dar, um ihnen für gewöhnlich sein Interesse zuzuwenden.

Wenn von den physikalischen Eigenschaften der Stoffe die Rede ist, so pflegt man auch die Wirkung auf den Geruchs- und Geschmacks-Sinn mit anzuführen; es wäre jedenfalls richtiger, diese Beziehungen wenigstens nicht als physikalische zu bezeichnen, sie vielmehr unter die besondere Rubrik der physiologischen Verhältnisse zu bringen.

Es werden in diesem Lehrbuche an jedem einzelnen Stoffe nur diejenigen von seinen physikalischen Eigenschaften angeführt werden, welche entweder in besonderem Grade dazu dienen, ihn zu charakterisiren, oder welche unsern agronomischen Standpunkt mehr berühren.

§. 18. Der Sauerstoff ist uns in freiem Zustande nur als Gas

bekannt, wir rechnen ihn also zu den incoërciblen Gasarten, nachdem es nicht gelungen ist, durch einen Druck von vielen hundert Atmosphären oder durch die uns zu Gebote stehenden niedrigsten Temperaturgrade ihn in tropfbarflüssigen Zustand zu versetzen. — Sein specifisches Gewicht ist nach den zuverlässigsten Ermittelungen = 1,10561. Das Gewicht eines Liters beträgt bei 0° und 760 Millimeter Barometerstand = 1,4298 Gramm.

Von festen Oberflächen wird Sauerstoff stärker angezogen, als der andere Hauptbestandtheil der atmosphärischen Luft; diese Absorption wird namentlich bemerkbar, wenn der feste Stoff durch seine Vertheilung in kleinem Raume eine große Oberfläche darbietet; sie wirkt wie eine drückende Kraft und veranlaßt daher eine Verdichtung des Gases in den Poren lockerer Körper. — Auch durch Löslichkeit in Wasser übertrifft er den Stickstoff. 100 Raumtheile Wasser lösen bei + 6° C. 4, 6, bei 19° 3,45 Volumina (auf 0° und mittleren Barometerstand reducirt) Sauerstoffgas, während die Löslichkeit des Stickstoffgases noch nicht halb so groß ist. Durch poröse Stoffe sowohl wie durch Wasser kann daher die Uebertragung von Sauerstoff aus der Luft auf Körper, mit denen er sich verbindet, unterstützt werden. — Von den auf das Licht bezüglichen Eigenschaften des Sauerstoffs bemerken wir nur seine, wenigstens bei kleinen Dimensionen so erscheinende, Farblosigkeit und das Lichtbrechungsvermögen; das letztere ist geringer als dasjenige der atmosphärischen Luft; wird das Brechungsverhältniß aus dem leeren Raum in die atmosphärische Luft durch die Zahl 1,000294 ausgedrückt, so ist es für Sauerstoffgas 1,000272 (für Wasser = 1,336).

Die specifische Wärme des Sauerstoffgases ist auf diejenige eines gleichen Gewichtes Wasser von 0° bezogen = 0,2175.

Endlich ist noch zu erwähnen, daß der Sauerstoff der magnetischen Erregung und Anziehung fähig ist.

Chemische Eigenschaften des Sauerstoffs.

§. 19. Der ausgezeichnetste chemische Charakter des Sauerstoffs ist seine große Verwandtschaft zu den meisten übrigen Elementen. Aus dieser Neigung, sich mit andern Stoffen zu verbinden, und aus seiner allgemeinen Verbreitung über die ganze Erdoberfläche geht die wichtige Rolle hervor, welche er im Haushalte der Natur spielt. Hierzu kommt die überwiegende Masse und Zahl von Sauerstoffverbindungen unter den die Erdrinde zusammensetzenden Bestandtheilen, und die gegenseitigen chemischen Beziehungen derselben.

Es sind Verbindungen des Sauerstoffs mit allen andern Elementen, Fluor ausgenommen, bekannt. Sie alle werden mit dem allgemeinen Namen Oxyde bezeichnet, jedoch verhalten sich die Oxyde der verschiedenen Elemente wieder sehr verschieden, so daß z. B. die Oxyde der Metalloide zu denen der Metalle in einem gewissen polaren Gegensatz zu einander stehen. Erstere sind hauptsächlich Säuren, letztere Basen; beide haben

eine große Verwandtschaft zu einander und treten, gewöhnlich unter gleichzeitiger Bildung von Wasser, zu Salzen zusammen. Die Begriffsentwickelung von Säuren, Basen und Salzen kann erst später gegeben werden. Die Ausdrücke starke oder schwache Säure, starke oder schwache Base drücken den relativen Grad der Verwandtschaft beider Gruppen zu einander aus.

Einige Körper vereinigen sich nur in einem einzigen Verhältniß mit Sauerstoff, z. B. das Zink; von vielen andern kennen wir mehrere in ihrem Verhalten von einander abweichende Sauerstoffverbindungen. Ausgezeichnet in dieser Beziehung ist das Mangan, welches sich in fünf verschiedenen Verhältnissen mit Sauerstoff verbindet; alle diese Verbindungen haben verschiedene Eigenschaften: das Manganoxydul z. B. ist eine starke Basis, die Mangansäure eine ziemlich starke Säure; das Mangansuperoxyd hat einen indifferenten Charakter: es ist weder Säure noch Basis.

Existiren von einem und demselben Stoffe 2 Sauerstoffverbindungen, die beide basische Eigenschaften haben, so führt diejenige, der die größere Sauerstoffmenge zukommt, die Bezeichnung Oxyd, die andere Oxydul (das Diminutivum von Oxyd). Vom Eisen haben wir ein Eisenoxyd ($Fe_2 O_3$) und ein Eisenoxydul (Fe O). Beide verbinden sich mit Säuren zu Salzen, so daß wir Eisenoxydsalze und Eisenoxydulsalze haben. Vom Zink ist die eine uns bekannte Sauerstoffverbindung (Zn O) analog dem Eisenoxydul zusammengesetzt und hat auch ganz ähnliche chemische Eigenschaften wie dieses, führt aber, da ihr keine höher oxydirte basische Verbindung gegenübersteht, den Beinamen Oxyd, heißt also Zinkoxyd. — Sind mehr als 2 basische Sauerstoffverbindungen von einem Elemente bekannt, so führt diejenige Verbindung, welche weniger Sauerstoff enthält als das Oxydul, den Namen Suboxyd, diejenige, welche mehr Sauerstoff enthält als das Oxyd, den Namen Superoxyd.

Aehnliche Unterschiede, wie zwischen Oxyden und Oxydulen, haben wir bei den Säuren zu bemerken; nur ist hier die Sache und mit ihr die Nomenclatur weniger einfach. — Gewöhnlich bezeichnet man 2 saure Verbindungen eines und desselben Körpers ähnlich wie die beiden Säuren des Schwefels, die schweflige Säure und die Schwefelsäure. Die erstere, welche aus 1 Atom Schwefel und 2 Atomen Sauerstoff besteht ($S O_2$) verwandelt sich in Schwefelsäure ($S O_3$), indem noch ein drittes Sauerstoffatom hinzutritt. Die Endung ig entspricht also der geringeren Sauerstoffmenge. — Auch nimmt man, wo noch mehr als 2 saure Verbindungen von Sauerstoff mit einem Körper vorkommen, die Vorsetzwörter über und unter mit zu Hülfe. Wir haben z. B. zwischen der Schwefelsäure und der schwefligen Säure eine Unterschwefelsäure ($S_2 O_5$), welche $^1/_6$ Sauerstoff weniger als die Schwefelsäure und $^1/_4$ Sauerstoff mehr als die schweflige Säure enthält. Die unterschweflige Säure ($S_2 O_2$) enthält nur halb so viel Sauerstoff als die schweflige Säure. — Die Uebermangansäure ($Mn_2 O_7$) enthält $^1/_6$ Sauerstoff mehr als die Mangansäure ($Mn O_4$).

§. 20. Den Proceß oder Act der chemischen Verbindung eines

Körpers mit Sauerstoff nennen wir seine Oxydation. Ihr steht gegenüber die Desoxydation oder die Ausscheidung des Sauerstoffs aus einer Sauerstoffverbindung; ein Beispiel hiervon haben wir bei der Zersetzung des Queckſilberoxyds kennen gelernt.

Die Oxydation eines Körpers kann entweder so geschehen, daß freier gasförmiger Sauerstoff sich damit vereinigt, z. B. beim Eisen, wenn es an der Luft rostet, beim Blei und Zinn, wenn sie im geschmolzenen Zustande dem Zutritt der Luft preisgegeben sind und sich dabei in Bleiglätte (Bleioxyd) resp. Zinnasche (Zinnoxyd) verwandeln; oder es nimmt die zu oxydirende Substanz den Sauerstoff von einem andern Körper, an den er mit geringerer Verwandtschaftskraft gebunden ist. Es geschieht dies z. B. beim Auflösen der Metalle in Scheidewasser.

Zusammengesetzte Körper enthalten entweder gar keinen Sauerstoff, oder sind theilweise oder ganz damit gesättigt. Im letzteren Falle ist natürlich keine Oxydation weiter möglich, wie z. B. bei vielen der gewöhnlichen Salze. — Zu den nur theilweise mit Sauerstoff gesättigten Verbindungen gehören die meisten Thier- und Pflanzenstoffe. Die Oxydation eines zusammengesetzten Körpers kann sich entweder auf alle seine Bestandtheile ausdehnen, z. B. beim Schwefelkies (FeS_2) in den Alaunerzen, der sich an der Luft in Schwefelsäure und Eisenoxyd umändert; oder sie erstreckt sich nur auf einzelne Bestandtheile. Die Verbindungen von Kohlenstoff mit Wasserstoff können z. B. so oxydirt werden, daß sich nur der Wasserstoff mit dem Sauerstoff vereinigt und die Kohle ausgeschieden wird (Kienrußbereitung).

Die Erscheinungen, welche bei der Oxydation stattfinden, können sehr mannigfaltig sein: nach der Beschaffenheit der zu oxydirenden Substanz, ob sie fest, flüssig oder gasförmig, dicht oder locker ꝛc.; nach ihrer Verwandtschaft zum Sauerstoff; nach der Schnelligkeit der Oxydation; nach Verschiedenheit der Oxydationsprodukte, und nach besonderen anderweitigen begleitenden Umständen, namentlich auch nach den Bedingungen, die zur Einleitung und Fortsetzung der Oxydation erforderlich sind.

Ganz allgemein beobachtet man als das Resultat der Vereinigung zweier Körper mit einander, daß dabei eine bestimmte Menge Wärme entwickelt wird, welche hauptsächlich abhängt von der Größe der Verwandtschaftskraft der sich verbindenden Stoffe. Die Hitze, die wir beim Löschen des gebrannten Kalkes beobachten, rührt davon her, daß der Kalk sich chemisch mit dem Wasser verbindet. Sie ist beträchtlicher, wenn sich Schwefelsäure mit dem Kalk vereinigt, da diese eine größere Verwandtschaftskraft zum Kalk besitzt als das Wasser.

Der Sauerstoff dient seiner chemischen Natur nach als die vorzüglichste unter den Wärmequellen auf der Erdoberfläche, die nicht kosmischen Ursprungs sind, also namentlich für unsere künstlichen Wärmeerzeugungen.

§. 21. Den gewöhnlichen Verbrennungsproceß deuten wir als eine solche Vereinigung von Sauerstoff mit oxydirbaren Körpern, wobei die durch den Act der chemischen Verbindung erzeugte Wärme bis zur Glühhitze gesteigert wird. Unter Glühhitze versteht man aber diejenigen

hohen Temperaturgrade, bei denen die festen Körper in Folge der Hitze leuchten.

Da das richtige Verständniß des Verbrennungsprocesses wesentlich dazu beigetragen hat, das ganze Gebäude der Chemie zu begründen, so ist es der Mühe werth, auf die wichtigsten Momente der geschichtlichen Entwickelung dieser Theorie zurück zu blicken.

Durch eine tiefere Einsicht in die chemischen Verhältnisse der Körper, überhaupt durch die wissenschaftliche Gestaltung der Chemie, ist eine schärfere Sonderung der Begriffe Stoff und Kraft überhaupt erst möglich geworden; es ist daher leicht begreiflich, daß in älterer Zeit Wirkungen von Naturkräften, Zustände, Vorgänge und Erscheinungen an den Körpern als besondere Stoffe aufgefaßt wurden, das Feuer daher als ein Element neben Erde, Wasser und Luft gestellt werden konnte, indem man die allgemeinsten Zustände, in welchen die Körperwelt erscheint, mit der materiellen Grundlage derselben identificirte. Durch alle Phasen der Fortbildung der Chemie hindurch während vieler Jahrhunderte hielt man an der Vorstellung fest, daß das Feuer ein materieller Bestandtheil der brennbaren Körper, und die Entwickelung von Licht und Wärme als seine Ausscheidung zu betrachten sei. Bei den Arabern und den abendländischen Chemikern bis zu Anfang des achtzehnten Jahrhunderts wurde der Feuerstoff figürlich durch den Namen von besonders brennbaren Stoffen, namentlich Schwefel, bezeichnet. Schon im Alterthume verglich man die durch die Einwirkung des Feuers auf Metalle entstehenden Körper mit den Rückständen von der Verbrennung des Holzes, und nannte sie Asche. Die Darstellung des Aetzkalkes durch Feuer und die demselben ähnlichen Eigenschaften der Metalloxyde wurden die Veranlassung, daß man letztere Metallkalke nannte. Eine Erklärung für den Vorgang der Verkalkung der Metalle (die Calcination) fand man darin, daß der Kalk aus dem Metalle durch Feuer abgeschieden werde. Geber (einer der vorzüglichsten Repräsentanten der Entwickelung der Chemie bei den Arabern von der Mitte des 8. Jahrhunderts an) erklärte die Calcination als auf der Vernichtung feuchter Bestandtheile, namentlich eines schwefligen Princips (Sulphureitas adustiva) beruhend. Paracelsus (zu Anfang des 16. Jahrhunderts) verglich das schweflige Princip in den Metallen mit der Seele, das feuerbeständige, das Salz, mit dem Leibe, und nennt daher die Kalke die Leichname der Metalle. Die Bemühungen, die Ursache der Verbrennlichkeit des Schwefels selbst aufzufinden, gingen aus jenen Erklärungen hervor, und führten von der Mitte des 17. Jahrhunderts an zu der Weiterentwickelung der schon von Geber ausgesprochenen Ansicht, daß in dem Schwefel eine ölige Substanz und eine Säure (Becher nennt sie ein erdiges stinkendes Princip) enthalten sei. Gegen die bis in das letzte Viertel des 17. Jahrhunderts allgemein angenommene Ansicht, daß ein Gehalt von Schwefel auch die Ursache der Verbrennlichkeit der Metalle sei, kämpfte schon Kunkel (geb. in Rendsburg 1630, gest. in Stockholm 1702), indem er die damals schon erkannte Gewichtszunahme bei der Verkalkung der Metalle von der Verdichtung wägbarer Feuermaterie herleitete. Der gleichzeitig lebende

irländische Chemiker Robert Boyle (1627 bis 1691), im Gegensatze zu den alchymistischen Bestrebungen der damaligen Zeit nur durch Trieb nach der Erforschung der Wahrheit geleitet, erwarb sich vielfache Verdienste um die Auffindung von Thatsachen, durch welche ein richtiges Verständniß der Verbrennungserscheinungen vorbereitet wurde; so namentlich beobachtete er, daß beim Verkalken von Blei in einem abgeschlossenen Raume ein Theil der Luft, welche in dem Gefäße enthalten ist, verschwindet. Durch genauere Beobachtungen über das Verhalten der Luft bei der Verbrennung kamen Rey († 1645), Hooke († 1702) und namentlich Mayow († 1679) dem richtigen Verständniß der Bedingungen des Verbrennungsprocesses wunderbar nahe. — Die Ansicht, daß ein und dasselbe Princip im Schwefel, in den Metallen und allen brennbaren Körpern enthalten sei, und daß auf dessen Absonderung die Verbrennung beruhe, wurde zuerst von Becher (1635 bis 1682) angebahnt, welcher jenes Princip terra pinguis nannte. Der eigentliche Begründer einer hieraus abgeleiteten und mit Consequenz durchgeführten Theorie war Georg Ernst Stahl (geb. 1660 zu Ansbach, gest. 1734 als königl. Leibarzt in Berlin, nachdem er hauptsächlich von 1693 bis 1716 als Professor in Halle zur Verbreitung seiner Lehre gewirkt hatte). Becher's brennbare Erde nannte er Phlogiston, und definirte demnach die Verbrennung als Austreibung des Phlogistons. Ein Körper ist um so brennbarer, je reicher er an Phlogiston ist. Ein an Phlogiston reicher Körper kann dasselbe auf einen andern, welcher keins hat, übertragen und ihn dadurch brennbar machen. Das Verbrennungsproduct eines Körpers ist dieser minus Phlogiston, und derselbe wird wieder hergestellt, indem er neues Phlogiston aufnimmt. Schwefel ist Schwefelsäure mit Phlogiston verbunden, Phosphor besteht aus Phosphorsäure und Phlogiston, die Metalle sind Phlogiston in Verbindung mit kalkartigen Körpern. Da Kohle ein an Phlogiston reicher Körper ist, so kann sie durch Uebertragung desselben auf jene mittelst Erhitzens den Schwefel, Phosphor, resp. ein Metall wieder herstellen. Die Phlogiston-Theorie hatte das große Verdienst, alle Verbrennungs- und verwandte Erscheinungen unter einen einheitlichen Gesichtspunkt zu bringen, und erwarb sich dadurch nicht nur, trotz heftiger Widersprüche Fr. Hoffmann's, Boerhave's und anderer bedeutender Zeitgenossen, in weiten Kreisen Anerkennung, sondern wurde zu gleicher Zeit epochemachend für die Entwickelung der Chemie zur Wissenschaft. Auf eine Erklärung der den gewöhnlichen Verbrennungsproceß begleitenden Feuererscheinung ließ man sich ebenso wenig ein wie auf eine Lösung des Räthsels, daß die Metalle, trotzdem sie beim Erkalten Phlogiston verlieren, doch an Gewicht zunehmen. Die Ignorirung des letzteren Umstandes, welche man später durch Identificirung des Phlogistons mit dem Wasserstoff zu erklären versuchte, war die Achilles-Ferse der Theorie. Der letzte unter ihren bedeutenden Anhängern war Scheele, der Entdecker des Sauerstoffs; er trennte sich von ihr nicht, und mußte, um sie vor seiner eigenen Entdeckung zu retten, zu der Hypothese seine Zuflucht nehmen, daß der Sauerstoff eine phlogistonarme Verbindung von Wasser mit einer leichten salinischen

Materie sei; bei der Verbrennung eines Körpers verbinde sich dessen Phlogiston mit der salinischen Materie des Sauerstoffs zu Licht, welches er aber als mit vielem Wärmestoff verbundenes Phlogiston erklärte, während er den Wasserstoff für eine Verbindung von wenig Wärme mit Phlogiston hielt.

Vor dem Herbeiziehen quantitativer Untersuchungen in den Bereich chemischer Forschung konnte die Phlogiston-Theorie nicht bestehen. Dem französischen Chemiker Lavoisier (geb. 1743 zu Paris, gest. ebendaselbst 1794 unter der Guillotine, angeklagt, er habe sich als Generalpächter Erpressungen und als Verwalter der Tabaksregie Verfälschung des Tabaks mit Wasser und andern schädlichen Stoffen schuldig gemacht. Zu seinen vielen verdienstvollen Arbeiten gehören auch Untersuchungen über die Ursache der Fruchtbarkeit des Bodens und der befruchtenden Wirkung des Düngers) war es vorbehalten, sie zu stürzen. Nachdem er zuerst nachgewiesen hatte, daß ebenso wie die Metalle beim Verkalken, so auch Schwefel und Phosphor beim Verbrennen eine Gewichtszunahme erfahren, und dieselbe durch eine bei jeder Verbrennung reichlich stattfindende Luftabsorption bedingt sei, stellte er 1774 fest, daß die Gewichtszunahme eines verkalkenden Metalls genau dem Gewichte der dabei absorbirten Luft entspreche. Die ihm alsbald bekannt gewordene gleichzeitige Entdeckung des Sauerstoffs durch Priestley (geb. 1733, gest. 1804), welcher durch Erhitzung des Quecksilberoxyds zu dieser Entdeckung gelangte, gab der Theorie Lavoisier's den eigentlichen Schwerpunkt, und so handelte es sich von jetzt an nur noch darum, nicht nur die Entbehrlichkeit, sondern auch die völlige Nichtigkeit eines besonderen Princips der Verbrennlichkeit für das Verständniß der Verbrennungserscheinungen zu beweisen. Nach harten Gegenkämpfen von Seiten aller damaligen Autoritäten in der Wissenschaft errang von 1790 an die antiphlogistische Theorie den ihr gebührenden vollständigen Sieg, und auf dem Siegesfelde wurde zugleich das Panier aufgepflanzt, unter welchem wir noch gegenwärtig für die Erforschung der chemischen Verhältnisse der Körperwelt so große Erfolge erringen, mit dem Wahlspruch: „Zahl, Maß und Gewicht."

Unvollkommen und einseitig blieb Lavoisier's Verbrennungs-Theorie in Bezug auf die den Verbrennungsproceß begleitenden Luft- und Wärmeerscheinungen. Die Ansicht, daß die Feuererscheinung von einer Verdichtung des Sauerstoffs und dem dadurch bedingten Freiwerden der latenten Wärme desselben herrühre, wurde schon dadurch widerlegt, daß bei der Verbindung mancher Elemente mit Sauerstoff keine Verdichtung, sondern sogar eine Expansion stattfindet. Hierzu kam die Nachweisung solcher Feuererscheinungen, wobei gar kein Sauerstoff mitwirkt. Westrumb bemerkte eine solche schon 1784 bei der Vereinigung von Magnesia mit Schwefelsäure; einige Jahre später entdeckte er, daß viele Metalle in einer Atmosphäre von Chlor Feuererscheinung zeigen. Daß dieselbe auch bei der Verbindung von Schwefel mit Metallen stattfindet, wurde 1793 von einigen holländischen Chemikern beobachtet, und überhaupt wurden nach und nach immer mehr Thatsachen aufgefunden, durch welche die

bei der Vereinigung von Sauerstoff mit brennbaren Körpern auftretende Wärme dem allgemeinen Gesetze des Freiwerdens von Wärme bei jedem Processe der chemischen Vereinigung zweier Körper untergeordnet werden mußte. — Auch der Unterschied in der specifischen Wärme des Verbrennungsproductes von derjenigen seiner Bestandtheile vor ihrer Vereinigung kann kein Erklärungsgrund für die Verbrennungswärme sein; er würde nur dann daraus abzuleiten sein, wenn die specifische Wärme zweier Stoffe entsprechend größer wäre, als diejenige des Productes ihrer chemischen Vereinigung; es findet aber häufig gerade das Umgekehrte statt.

Endlich ist hier noch die elektro-chemische Theorie des um die Entwickelung der Chemie in der ersten Hälfte dieses Jahrhunderts besonders hochverdienten schwedischen Chemikers Berzelius (geb. 1779, gest. 1847) zu erwähnen, sofern in ihr zugleich eine Erklärung für die durch den chemischen Proceß erzeugte Wärme versucht ist. Darnach sind alle Atome polar-elektrisch; bei den chemisch indifferenten Körpern halten sich die positive und negative Polarität jedes Atoms das Gleichgewicht, bei den andern ist die eine Polarität gegen die andere überwiegend. Außerdem ist noch die Intensität der Polarisation, d. i. die absolute Menge der Elektricität in dem einen Pole der Atome zu unterscheiden. Je näher ein Stoff dem einen oder dem andern Ende der chemischen Verwandtschaftsreihe steht, um so mehr überwiegt die eine der beiden Elektricitäten; bei den Sauerstoffatomen ist die negative Elektricität relativ am größten, bei den Kaliumatomen die positive. Darnach wird die Verwandtschaftsreihe zugleich zu einer elektro-chemischen Spannungsreihe. Indem nun die chemische Verbindung zweier Körper auf der Aneinanderlegung der entgegengesetzt elektrischen Pole ihrer Atome beruht, und hierbei die entgegengesetzten Elektricitäten sich ganz oder theilweise verbinden, werden die der Intensität der Polarisation entsprechenden Elektricitätsmengen Wärme als das Product der Vereinigung beider Elektricitäten geben.

§. 22. Die durch Oxydation und andere chemische Processe hervorgebrachten Wärmemengen sind mittelst calorimetrischer Versuche festgestellt worden, in welcher Beziehung namentlich die Arbeiten von Laplace und Lavoisier, Dulong, Despretz und besonders die neueren sehr vollständigen von Favre und Silbermann zu nennen sind.

Zur Bezeichnung der Wärmemenge legt man das Grammgewicht und die Wärmemenge zu Grunde, durch welche die Temperatur von 1 Gramm Wasser von 0° auf + 1° C. erhöht wird. Diese Wärmemenge heißt eine Wärmeeinheit. Sagt man also: 1 Gramm Holzkohle entwickele bei der Vereinigung mit Sauerstoff zu Kohlensäure 8080 Wärmeeinheiten; so heißt das soviel, als: die durch die Verbrennung von 1 Gramm Holzkohle hervorgebrachte Wärmemenge entspricht derjenigen, welche nöthig sein würde, um 8080 Gramm Wasser von 0° bis auf + 1° C. zu erwärmen.

Die gewöhnlichen Brennmaterialien enthalten als oxydirbare Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff. Dieselben Elemente kommen auch vorzugsweise in Betracht, wenn es sich um den Ursprung der Wärme

handelt, welche im thierischen Körper durch Oxydation der in chemischer Umsetzung begriffenen Bestandtheile desselben und seiner Nahrungsstoffe erzeugt wird. Man hat nun gefunden, daß

1 Gramm Wasserstoff bei seiner Verbindung mit Sauerstoff zu Wasser 34462 Wärmeeinheiten,

1 Gramm Zuckerkohle bei seiner Verbindung mit Sauerstoff zu Kohlensäure 8040 Wärmeeinheiten,

1 Gramm Holzkohle bei seiner Verbindung mit Sauerstoff zu Kohlensäure 8080 Wärmeeinheiten,

1 Gramm Graphit bei seiner Verbindung mit Sauerstoff zu Kohlensäure 7796,6 Wärmeeinheiten,

1 Gramm Diamant bei seiner Verbindung mit Sauerstoff zu Kohlensäure 7770 Wärmeeinheiten

entwickelt. Der Unterschied der für die verschiedenen Kohleformen gefundenen Zahlen erklärt sich aus ihrer ungleichen specifischen Wärme, indem mit derselben auch die Verbrennungswärme steigt.

Früher glaubte man, aus der bekannten Verbrennungswärme der Elemente lasse sich diejenige ihrer Verbindungen berechnen; dies hat sich aber als unrichtig erwiesen und gilt namentlich nicht für sauerstoffhaltige Verbindungen. Bei diesen würde nur derjenige Gehalt an Kohlenstoff oder Wasserstoff in Rechnung zu bringen sein, welcher übrig bleibt, nachdem man den vorhandenen Sauerstoff, die zur Bildung von Kohlensäure oder Wasser nöthige Menge Kohlenstoff oder Wasserstoff in Abzug gebracht hat. Führt man eine solche Rechnung aus, so kommt man zu Zahlen, welche von den bei der Verbrennung der betreffenden Substanz gefundenen Resultaten mehr oder weniger abweichen. — Die Unzulänglichkeit der Berechnung zeigt sich auch, wenn man Verbindungen von gleicher procentischer Zusammensetzung, aber verschiedener absoluter Zahl der Elementaratome oder von verschiedener Anordnung derselben vergleicht.

Ohne auf die interessanten Folgerungen weiter einzugehen, welche sich aus den Vergleichungen über den Zusammenhang der Verbrennungswärme mit dem Zusammensetzungstypus ganzer Verbindungsreihen ziehen lassen, wollen wir uns zunächst mit einer Zusammenstellung der Verbrennungswärme einiger aus Kohlenstoff und Wasserstoff, oder aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden Verbindungen begnügen:

Neuere Versuche.

Name der Verbindung.		Wärmeeinheiten.
Sumpfgas	CH_4	13063
Oelbildendes Gas	C_2H_4	11858
Amylen	C_5H_{10}	11401
Metamylen	$C_{20}H_{40}$	10928
Terpentinöl	$C_{10}H_{16}$	10852
Wallrath	$C_{32}H_{64}O_2$	10342
Schwefeläther	$C_4H_{10}O$	9028
Alkohol	C_2H_6O	7184
Essigäther	$C_4H_8O_2$	6293

Aeltere Versuche.

Name der Verbindung.	Wärmeeinheiten.
Baumöl	9862
Beste Steinkohle	7052
Coaks (mit 15 Procent Asche)	6600
Steinkohle mittlerer Güte	6000
Vollkommen trockenes Holz	3597
Torf vorzüglicher Güte	3000
Lufttrockenes Holz (mit 20 Proc. Feuchtigkeit)	2945
Torf geringerer Güte	1500

Auch für andere Elemente außer Kohlenstoff und Wasserstoff hat man die Verbrennungswärme ermittelt, welche bei ihrer Verbindung mit Sauerstoff frei wird:

1 Gramm	giebt bei der Verbrennung zu	Wärmeeinheiten.
Schwefel (natürlicher rhombenoctaëdrisch krystallisirt)	schwefliger Säure SO_2	2221
Schwefel (aus dem geschmolzenen Zustande krystallisirt)	" " "	2260
Phosphor (gelber)	Phosphorsäure P_2O_5	5953
Phosphor (rother)	" "	5070
Zink	Zinkoxyd ZnO	1301
Eisen	Eisenoxyduloxyd Fe_3O_4	1575
Zinn	Zinnoxyd SnO_2	1167
Zinnoxydul SnO	" "	521
Kupfer	Kupferoxyd CuO	604
Kupferoxydul Cu_2O	" "	256

Drückt man die Verbrennungswärme so aus, daß man sie auf 1 Gramm Sauerstoff bezieht, wenn derselbe sich mit den der vollständigen Verbrennung entsprechenden Mengen anderer Stoffe verbindet; so erhält man Zahlen, welche zwar nicht, wie man früher glaubte, einander gleich sind, aber bei weitem nicht so sehr von einander abweichen, wie die Verbrennungseinheiten verschiedener Körper nach der anderen Ausdrucksweise:

1 Gramm Sauerstoff zur vollständigen Verbrennung nachstehender Körper dienend	giebt Wärmeeinheiten
Kohle	2879
Wasserstoffgas	4226
Gelber Phosphor	4509
Zink	5366
Eisen	4134
Zinn	4230
Kupfer	2394
Kohlenoxydgas CO	4255
Sumpfgas	3266

1 Gramm Sauerstoff zur vollständigen Verbrennung nachstehender Körper dienend	giebt Wärmeeinheiten
Oelbildendes Gas	3458
Schwefeläther	3479
Alkohol	3442
Amylen	3352
Terpentinöl	3294
Wallrath	3301
Stearinsäure	3317

Ebenso wie für Sauerstoff liegen auch für Chlor die Wärmemengen vor, welche dasselbe bei seiner Verbindung mit einer Anzahl anderer Elemente giebt. Seine Vereinigung mit 1 Gramm Wasserstoff giebt 23682 Wärmeeinheiten, mit 1 Gramm Kalium 2655, 1 Gramm Zink 1529, 1 Gramm Kupfer 961, 1 Gramm Eisen (zu Eisenchlorid $Fe\,Cl_3$) 1745, 1 Gramm Zinn 1078.

Die durch Auflösen gasförmiger Salzsäure in Wasser entwickelte Wärmemenge beträgt 449,6 Wärmeeinheiten auf 1 Gramm Säure, beim Schwefligsäuregas 120,4 beim Ammoniakgas 514, 3.

Dagegen wird beim Auflösen von Salzen in Wasser Wärme verschluckt; nur dann wird Wärme frei, wenn die zugleich durch chemische Verbindung des Salzes stattfindende Wärmeentwickelung jene Wärmeabsorption überwiegt, wie dies z. B. beim wasserfreien Chlorzink der Fall ist, von welchem, indem es sich in Wasser löst, 1 Gramm 92,2 Wärmeeinheiten giebt, während beim Auflösen von Chlorkalium 51,9 Wärmeeinheiten verschwinden, ebenso bei Chlornatrium 8,9, bei Salmiak 65,1, bei salpetersaurem Kalium 70,5, bei salpetersaurem Natrium 45, 5rc.

Indem man die Verbindungswärme der einzelnen Körper für ihre Aequivalente anstatt für gleiche Gewichtsmengen berechnet, erhält man Zahlenverhältnisse, woraus ein gewisser Zusammenhang zwischen der Verbindungswärme und der Affinität der sich verbindenden Stoffe oder der Beständigkeit der Verbindung hervorgeht. Diese **calorischen Aequivalentzahlen** sind das Produkt aus dem Atomengewichte des betreffenden Stoffes in die für 1 Gramm derselben gefundenen Wärmeeinheiten.

Die folgende Tafel enthält die calorischen Aequivalente einiger Verbindungen im wasserfreien Zustande:

	Verbindungen mit		
	Sauerstoff	Chlor	Schwefel
Wasserstoff	34462	23783	2741
Kalium		100960	45638
Zink	41955	50296	20940
Eisen	37828	49651	17753
Kupfer	21885	29524	9133
Blei	27675	44730	9556
Silber	6113	34800	5524

Das aus dieser Tafel ersichtliche viel größere calorische Aequivalent des Chlorsilbers gegen dasjenige des Silberoxydes entspricht dem Verhältnisse der ungleichen Beständigkeit beider Verbindungen.

Noch deutlicher tritt das Verhältniß der calorischen Aequivalente nach Maßgabe der Verwandtschaftsenergie derselben zu einander hervor bei der Verbindung von Säuren mit Basen, wie an den in nachstehender Tabelle gegebenen Beispielen ersichtlich ist:

Metalloxyde	Calorische Aequivalente			
	Schwefelsäure	Salpetersäure	Salzsäure	Essigsäure
Kali	16083	15510	15656	13973
Natron . . .	15810	15283	15128	13600
Ammoniumoxyd	14960	13676	13536	12649
Magnesia . .	14440	12840	13220	12270
Manganoxydul .	12075	10850	11235	9982
Eisenoxydul . .	10872	9648	9828	8590
Zinkoxyd . .	10455	8323	8307	7720
Kupferoxyd . .	7720	6400	6416	5264

Die calorischen Aequivalente der unlöslichen schwefelsauren Salze sind viel größer, als die der in vorstehender Tabelle angegebenen löslichen. Einige salpetersaure Salze, nämlich das Kalk-, Baryt- und Strontiansalz, bieten die auffallende Anomalie dar, daß ihre calorischen Aequivalente verhältnißmäßig viel größer sind, als den darin anzunehmenden Verwandtschaftskräften entspricht.

Auch der Uebergang eines Stoffes aus der einen Modification in die andere kann mit einem Wärmeeffecte verbunden sein. Besonders groß ist er beim Phosphor; geht ein Aequivalent des gewöhnlichen Phosphors in die amorphe Modification über, so entwickelt es 28246 Wärmeeinheiten.

Von der Wärmeentwickelung durch Absorption von Gasen und Dämpfen durch poröse feste Körper, desgleichen durch elektrolytische (mittelst strömender Elektricität bewirkte) und sonstige Zersetzungen wird bei andern Gelegenheiten die Rede sein.

§. 23. Der durch einen chemischen Proceß hervorgebrachte Temperaturgrad ist von der erzeugten Wärmemenge wohl zu unterscheiden. Mengen wir 100 Gramm concentrirte englische Schwefelsäure recht rasch mit einem ungefähr gleichen Volum Wasser, so erhitzt sich das Gemisch fast bis zum Sieden. Bliebe die bei der Mischung entwickelte Wärme auf das Gemisch beschränkt, fände also keine Mittheilung derselben an die Gefäßwandungen und die umgebende Luft, ebenso auch kein Verlust durch die Verdampfung von etwas Wasser statt, so würde die Temperatur des Gemisches sich herleiten lassen aus der bekannten Zahl der Wärmeeinheiten, welche durch Mischen von Wasser mit Schwefelsäure entwickelt werden (1 Gr. Schwefelsäure auf 0,1837 Gramm Wasser,

entsprechend gleichen Molekülen beider Stoffe, giebt 64,7 Wärmeeinheiten; 1 Gramm Schwefelsäure auf 0,918 Gramm Wasser, entsprechend 5 Molekülen des letzteren auf 1 Molekül Säure, 130,7) und aus der specifischen Wärme des Gemisches: sie würde bei 91,8 Gramm Wasser auf 100 Gramm Schwefelsäure um 68° C. höher sein als vor der Mischung, wenn die specifische Wärme einer Schwefelsäure von dieser Verdünnung derjenigen des Wassers gleich wäre; da sie aber geringer ist, so berechnet sich eine entsprechend noch höhere Temperatur. Es ist nun leicht begreiflich, daß die Temperatur in dem Verhältniß niedriger bleiben muß, wie sie gleich bei ihrem Entstehen oder unmittelbar darauf andern Körpern mitgetheilt wird. Ein solcher anderer Körper kann — um bei dem einmal gewählten Beispiele der Mischung von Wasser mit Schwefelsäure stehen zu bleiben — überschüssiges Wasser sein, wenn man also eine kleine Menge Schwefelsäure auf einmal in eine große Menge Wasser gießt und die Flüssigkeit dabei lebhaft umrührt. Da bei 9 Molekülen Wasser auf 1 Molekül Schwefelsäure (1,653 Gewichtstheile Wasser auf 1 Gewichtstheil Schwefelsäure) das Maximum der Wärmeentwickelung erreicht ist, nämlich 148,5 Wärmeeinheiten, so giebt diese Zahl den Maßstab, um den Temperaturgrad zu finden, welchen das Gemisch bei Anwendung größerer Mengen von Wasser erreichen kann. Beträgt auf 1 Theil Schwefelsäure z. B. das Gemisch das Zehnfache von 1 + 1,653, wäre also 1 Theil Schwefelsäure mit 25,53 Gewichtstheilen Wasser vermischt, so würde die Temperaturerhöhung nur $^1/_{10}$ von derjenigen sein, welche sich durch 1,653 Wasser auf 1 Theil Schwefelsäure erreichen läßt — immer wieder vorausgesetzt, daß der Unterschied der beiderlei Flüssigkeiten in der specifischen Wärme vernachlässigt werden darf. — Je beschleunigter die Mengung geschieht, um so geringer ist der Wärmeverlust durch Mittheilung an die Gefäßwandungen und theils von hier aus, theils (bei einem offenen Gefäße) direct an die Luft. Umgekehrt kann sich dieser Verlust durch Verlangsamung des Mischens so weit steigern, daß eine Temperaturerhöhung überhaupt gar nicht mehr wahrzunehmen ist.

Wenden wir diese Betrachtung an auf diejenigen Vorgänge und Bedingungen, welche beim Verbrennungsproceß stattfinden, so ergiebt sich, daß wir durch dieselben die höchste Temperatur erreichen, nach Maßgabe seiner Beschleunigung und der Ausschließung von Stoffen, welche die erzeugte Wärme gleich bei ihrer Entstehung aufnehmen können. Letzteres geschieht bei jeder Verbrennung in atmosphärischer Luft vermöge des dem Sauerstoff beigemengten Stickstoffgases; aber auch das Brennmaterial kann wärmeabsorbirende Beimengungen enthalten, z. B. Weingeist eine größere oder kleinere Menge von Wasser, ebenso die gewöhnlichen Brennmaterialien theils Wasser, theils die aschegebenden Bestandtheile.

Wie man die theoretisch erreichbare Temperatur aus der durch den chemischen Proceß erzeugten Wärmemenge und die specifische Wärme sowohl des Verbrennungsproductes, wie der dem Sauerstoff und dem Brennmaterial beigemengten unverbrennlichen Stoffe berechnen kann, lehren folgende Beispiele: Wir haben im vorigen §. gesehen, daß 1 Ge-

wichtstheil Wasserstoff bei seiner Vereinigung mit 8 Theilen Sauerstoff eine zur Erwärmung von 34462 Theilen Wasser um 1° erforderliche Wärmemenge liefert; das durch die Verbrennung gebildete Wasser ist bei seiner Entstehung gasförmig; die specifische Wärme des Wasserdampfes aber beträgt nach Regnault 0,475, d. h. ein bestimmtes Gewicht Wasserdampf braucht, um auf eine gewisse Anzahl Temperaturgrade erwärmt zu werden, nur 0,475, also noch nicht ein halb mal so viel Wärme, als ein gleiches Gewicht flüssigen Wassers; es werden also durch Verbrennung von 1 Gewichtstheil Wasserstoff 72552 Theile Wasserdampf um 1°, oder die bei der Verbrennung entstehenden 9 Gewichtstheile Wasserdampf um $\frac{72552}{9}$, d. i. um 8061 Grad, erwärmt. —

In der atmosphärischen Luft sind 8 Gewichtstheile Sauerstoff mit 26,78 Gewichtstheilen Stickstoffgas vermengt; da die specifische Wärme des Stickstoffgases = 0,244 ist, so erfordert jene Stickstoffquantität, um auf 1° erwärmt zu werden, dieselbe Wärme wie 6,543 Wasser oder wie 13,756 Wasserdampf; hieraus berechnet sich als die Temperatur des Wasserdampfes bei seiner Entstehung durch Verbrennung von Wasserstoff auf Kosten einer zu seiner Verbrennung gerade ausreichenden Menge atmosphärischer Luft $\frac{72552}{9 + 13{,}756} = 3188°$.

UNIVERSITY

In ähnlicher Weise können wir aus den betreffenden Zahlenverhältnissen den Grad der Erwärmung berechnen, welcher durch Oxydation und anderweitige chemische Processe unter Bedingungen hervorgebracht wird, wo die erzeugte Wärme sich auf eine größere Menge unbetheiligter Substanz vertheilen muß. Bei Betrachtungen über die Temperaturverhältnisse des gedüngten Bodens wird zuweilen der chemischen Zersetzung des Düngers durch die dabei erzeugte Wärme ein Antheil an der Erwärmung des Bodens zugeschrieben. Wie unrichtig ein solcher Erklärungsgrund ist, sagt uns zwar schon ein gewisser praktischer Takt, noch genauer aber belehren wir uns durch eine Berechnung von dem Sachverhalte. Wir wollen annehmen, der Dünger gebe das Maximum von Wärme, welche er hervorzubringen im Stande ist, nämlich durch vollständige Verbrennung, und wollen seiner trocknen Substanz eine Leistungsfähigkeit in dieser Beziehung gleich derjenigen des trockenen Holzes beilegen, so daß er also höchstens 3600 Wärmeeinheiten liefert; so würden die 250 Kilogramm trockener Substanz eines Fuders Dünger durch die bei ihrer Verbrennung entwickelte Wärme 900,000 Kilogramm Wasser, oder, wenn die specifische Wärme des trocknen Erdbodens $^1/_5$ von derjenigen des Wassers ist, 4,500,000 Kilogramm Erde um 1° oder 45,000 Kilogramm Erde um 10° erwärmen können. Da nun die ganze Erdmasse einer Bodenfläche von 15 Quadratruthen bis zu 6 Zoll Tiefe etwa 45,000 Kilogramm wiegt, so würde dieselbe, noch obendrein vollkommen trocken, also möglichst leicht erwärmungsfähig gedacht, durch ein plötzliches und alle erzeugte Wärme vollständig an sie absetzendes Verbrennen des Düngers um 10° erwärmt werden können; dies macht

auf 100 Tage vertheilt $^1/_{10}{}^0$ für jeden Tag, oder $^1/_{240}{}^0$ für jede Stunde, wäre also derselbe Effect, als wenn der Boden während eines Sommers stündlich auf einen Moment um $^1/_{240}{}^0$, oder in jeder Secunde um $^1/_{86400}$ eines Grades erwärmt würde.

§. 24. Die durch Verbrennungsprocesse wirklich erzielten höchsten Temperaturgrade bleiben zwar hinter dem im vorigen §. beispielsweise für die Verbrennung von Wasserstoffgas auf Kosten reinen Sauerstoffs, resp. atmosphärischer Luft, berechneten meistens beträchtlich zurück, weil die hierbei vorausgesetzten Bedingungen in der Wirklichkeit unerreichbar sind; solche Berechnungen bieten aber, auf verschiedene Brennmaterialien und verschiedene Bedingungen des Verbrennungsprocesses ausgedehnt, einen ziemlich sichern Anhalt zu Vergleichungen dar. Wir finden z. B., daß durch Verbrennung von Kohle in reinem Sauerstoff die Temperatur mehr als doppelt so hoch und in atmosphärischer Luft um $^1/_3$ höher als durch Verbrennung von Wasserstoff steigen kann. — Was unser Interesse zunächst besonders in Anspruch nimmt, ist die Vergleichung der Temperaturgrade und der daraus hergeleiteten Verbrennungserscheinungen, welche durch Verbrennung in Sauerstoffgas gegenüber der Verbrennung in atmosphärischer Luft hervorgebracht werden. Je nachdem reiner Sauerstoff oder atmosphärische Luft zur Verbrennung dient, verhält sich die Verbrennungshitze beim Wasserstoff ungefähr wie 100 : 40, bei Kohle wie 100 : 30, bei Alkohol wie 100 : 48. In dem Grade nun wie mit gesteigerter Temperatur die Lichtentwickelung, überhaupt die ganze Feuererscheinung eine gesteigerte wird, müssen auch alle Verbrennungen in Sauerstoffgas sich durch ungleich lebhaftere und glänzendere Erscheinungen gegen die in atmosphärischer Luft stattfindenden auszeichnen. Phosphor verbrennt in Sauerstoff mit einem für das Auge unerträglich hellen Lichte, ebenso Kohle und alle unedlen Metalle; an letzteren wird der Versuch so ausgeführt, daß man Metallstücken auf Holzkohle legt, und aus einem Gasometer einen Strom von Sauerstoffgas durch eine Gas- oder Weingeistflamme hindurch auf die Kohle leitet.

§. 25. Beim Verbrennen einer Stahlfeder ist die Feuererscheinung eine wesentlich andere, als wenn Phosphor oder Schwefel verbrannt wird. Die beiden letzteren Körper bilden, indem sie verbrennen, eine Flamme; was bei dem Stahl nicht der Fall ist, indem wir bei diesem nur einzelne hell leuchtende Funken bemerken. Diese Verschiedenheit erklärt sich aus der besondern Beschaffenheit der Verbrennungsproducte sowohl, wie des Verhaltens der brennenden Körper selbst während der Verbrennung. Zur Erzeugung einer Flamme ist die Gegenwart eines am Verbrennen sich betheiligenden gasförmigen Körpers wesentlich erforderlich. Entweder ist der verbrennende Körper an und für sich gasförmig, oder er wird es durch die bei der Verbrennung entwickelte Hitze, oder das Verbrennungsproduct allein ist gasförmig; auch können sich mehrere dieser Bedingungen vereinigen.

Der Stahl ist weder selbst gasförmig, auch nicht einmal bei der stärksten Glühhitze, noch ist es die Verbindung von Eisenoxyd mit Eisenoxydul (Hammerschlag, Magneteisen), welche durch seine Verbrennung

entsteht. Die verhältnißmäßig sehr kleine Quantität anderer verbrennlicher Stoffe, die der Stahl enthält, namentlich Kohle, obschon sich die letztere durch das Verbrennen in gasförmige Kohlensäure verwandelt, kommt nicht in Betracht. Sie kann höchstens dazu beitragen, das Herumschleudern der glühenden Funken zu befördern.

Beim Schwefel dagegen wird, sobald er entzündet ist, und so lange er fortbrennt, von der Oberfläche in Folge der Verbrennungshitze ein Theil verflüchtigt. Man kann diese Verflüchtigung deutlich wahrnehmen an den Dämpfen, die nach dem raschen Ersticken der Flamme noch kurze Zeit emporsteigen. Ebenso ist das Verbrennungsproduct, die schweflige Säure (SO_2), gasförmig. — Die Kohle ist bei keiner Temperatur gasförmig, sie kann sich daher auch während ihrer Verbrennung nicht verflüchtigen. Ihr Verbrennungsproduct, die Kohlensäure (CO_2), ist zwar ein Gas, aber selbst bei sehr hohen Temperaturgraden so wenig leuchtend, daß wir nur mit Mühe um die Oberfläche einer glühenden Kohle einen schwachen Flammenschimmer sehen können. Wird die Kohle in reinem Sauerstoffgas verbrannt, so wird in Folge der dadurch erzeugten viel größeren Hitze auch die Kohlensäure heller leuchtend und daher die Flamme sichtbarer. Die bläuliche Flamme, von welcher verbrennende Kohle häufig umgeben ist, rührt von der Verbrennung eines secundären Productes, des Kohlenoxydgases (CO) her, welches entsteht, wenn Kohlensäure Gelegenheit hat, aus glühender Kohle Kohlenstoff aufzunehmen. — Am einfachsten haben wir die Erzeugung der Flamme an brennendem Wasserstoffgas. Lassen wir solches aus einer mäßig feinen Oeffnung ausströmen, so bemerken wir, nachdem es entzündet ist, einen mit der Spitze nach oben gekehrten Flammenkegel, an welchem 3 Theile unterschieden werden können. Die äußere umschließende Hülle ist kaum sichtbar und verschwimmt unmerklich mit der umgebenden Luft so wie mit der nächst inneren Schicht. Sie besteht aus dem Producte der Verbrennung des Wasserstoffs, nämlich aus gasförmigem Wasser. Die mittlere der drei Schichten ist der eigentliche Verbrennungsherd, also in Verbrennung begriffenes Wasserstoffgas, angrenzend nach innen an solches, welches noch nicht verbrennt, aber von der umgebenden heißen Verbrennungsschicht so stark erhitzt ist, daß es auch, freilich nur schwach, leuchtet. Die dritte oder innerste Schicht ist Wasserstoffgas, welches noch nicht bis zu der Temperatur erhitzt ist, wobei es leuchten könnte, daher sich dieser Theil durch Dunkelheit auszeichnet. Im Ganzen ist die Wasserstoffflamme, ähnlich der Weingeistflamme, durch ihre geringere Leuchtkraft verschieden von der Flamme brennenden Holzes, Leuchtgases, Wachses, Oeles ꝛc.

Die hohe Temperatur im Innern einer Wasserstoff- oder Weingeistflamme erkennt man an dem Verhalten fester Körper, denen, indem man sie in die Flamme hineinhält, die Hitze mitgetheilt wird. Die Verminderung der Temperatur ist bei ihrer Uebertragung auf den festen Körper um so geringer, je kleiner dieser im Verhältniß der Größe der Flamme ist, und je weniger er die Wärme nach außen ableitet. Sehr feine Metalldrähte, am besten Platindraht, eignen sich daher z. B. sehr

gut, um die Temperatur einer Flamme sowohl im Allgemeinen als insbesondere die jedes einzelnen Theiles der Flamme zu studiren. Wir müssen dazu Folgendes zuvor wissen: die Metalle leuchten von einem bestimmten Hitzegrade an um so intensiver, je höher die Temperatur. Man kann daher die letztere aus der Art des Leuchtens ungefähr beurtheilen, indem man sich an folgende, durch Versuche ermittelte Zahlen hält:

Temperatur nach Celsius.	Art des Glühens.
525 Grad	Anfangendes Glühen,
700 "	dunkelroth,
800 "	anfangendes Kirschroth,
900 "	stärkeres Kirschroth,
1000 "	völliges Kirschroth,
1100 "	dunkel gelbroth,
1200 "	helles Glühen,
1300 "	Weißglühen,
1400 "	starkes Weißglühen,
15—1600 "	blendendes Weißglühen.

Im Allgemeinen kann man annehmen, daß feste Körper bei denselben Hitzegraden ein um so intensiveres Licht entwickeln, je weniger schmelzbar sie sind; daher leuchtet Kalkerde und besonders die unschmelzbare Kohle sehr stark. — Wenn 15—1600° als die Temperatur des blendenden Weißglühens angegeben ist, so ist damit keineswegs gesagt, daß das von denselben Körpern bei noch höheren Temperaturgraden ausgehende Licht jenes an Intensität nicht übertreffe; das Auge kann nur darüber hinausgehende Unterschiede nicht mehr wahrnehmen. — Gasförmige Körper bedürfen viel höherer Temperaturgrade, um in gleicher Weise wie ein fester Stoff zu leuchten, daher sie bei 1500° kaum schwach roth glühen. — Hält man in eine nicht leuchtende Flamme einen feinen Platindraht, so verbreitet sich von dessen Oberfläche ein um so intensiveres Licht, je heißer die betreffende Stelle der Flamme ist. Papier mit Chlorcalciumlösung getränkt und in der Weingeistflamme verbrannt, läßt ein weißes Aschennetz zurück, welches in der schwächsten Weingeistflamme ein ziemlich lebhaftes Licht verbreitet. — Was man so auf einem Umwege erreicht, das leisten alle leuchtenden Flammen auf einmal. Bei brennendem Oel, Wachs, Talg, Holz u. s. w., sind es sehr feine und regelmäßig vertheilte Kohlepartikelchen, welche dem leuchtenden Theile dieser Flammen seine Leuchtkraft verleihen. Werden die genannten Materialien aus einer erhitzten Retorte verflüchtigt, und die Dämpfe durch ein weißglühendes Rohr geleitet, so werden sie zersetzt; der größte Theil ihres Kohlenstoffs scheidet sich im Innern des Rohrs als ein feiner Ruß ab. — Eine ganz ähnliche Zersetzung erfolgt in der beim Brennen dieser Körper sich bildenden Flamme, nur werden hier die Kohletheilchen sogleich, wenn sie nach außen mit der Luft in Berührung treten, verbrannt und verschwinden daher für die Wahrnehmung. — Hält man in den leuchtenden Theil der Flamme einen kalten Körper, so kann an der erkalteten Stelle die Kohle nicht verbrennen, sie scheidet sich als Ruß ab. Auch findet diese Rußbildung überall statt, wo die

Verbrennung der Kohle anderweitig verhindert ist, z. B. durch zu schwachen Luftzutritt. — Je geeigneter ein Brennmaterial ist, bei seinem Verbrennen eine Flamme zu bilden, die recht viel Kohle innerhalb des nicht leuchtenden Verbrennungsmantels ausscheidet, um so mehr muß die Verbrennung so geleitet werden, daß diese Kohle bis zur intensivsten Weißglühhitze erhitzt und beim Heraustreten in den äußeren Mantel verzehrt wird, wenn es darauf ankommt, die möglichst größte Lichtmenge zu entwickeln.

Der Verbrennungsproceß wird in einer Flamme dadurch wesentlich gefördert, daß man den Zutritt der Luft entsprechend regulirt, wie es z. B. bei der Argand'schen Oellampe, der Berzelius'schen Spirituslampe, dem Bunsen'schen Gasbrenner und überhaupt bei den Lampen mit doppeltem Luftzug geschieht. Der Luftzutritt darf jedoch behufs der möglichsten Entwickelung der Leuchtkraft nicht ein gewisses Maß übersteigen. Mengt man atmosphärische Luft mit Leuchtgas oder dem Dampfe irgend eines andern für gewöhnlich mit leuchtender Flamme brennenden Körpers, so giebt dies Gemenge, oberhalb der Mischungsstelle entzündet, eine nicht leuchtende Flamme. — Bei den Gebläse-Lampen, wie sie zum Glasblasen und anderen von Chemikern benützten Operationen dienen, beim Löthrohr und den Schmiede- oder sonstigen Gebläsefeuern ist die durch die Flamme hindurchgeleitete Luft comprimirt und erzeugt somit nach den oben angeführten Grundsätzen mit der beschleunigten Verbrennung eine höhere Temperatur. — Auch solche Flammen enthalten zwischen den Stellen, wo der Sauerstoff Zutritt hat, unverbrannte und nur glühende Theile brennbarer Stoffe; weshalb die Löthrohrflamme nicht nur dazu benutzt wird, kleine Körper stark zu erhitzen, sondern auch zugleich der Mitwirkung glühenden Sauerstoffs (Oxydirung) oder glühender brennbarer Stoffe (Desoxydirung) auszusetzen. — Bläst man durch die Flamme nicht atmosphärische Luft, sondern reines Sauerstoffgas hindurch, so steigert sich die Temperatur dahin, daß man ziemlich starke Platindrähte und andere Stoffe, z. B. Kieselerde, schmelzen kann, die in jedem andern Gebläsefeuer unschmelzbar erscheinen. Leitet man eine solche Flamme gegen ein Stück Kalk, so verbreitet die von der Hitze am meisten afficirte Stelle desselben ein sonnenhelles Licht. Ein so erhitzter Kalkcylinder braucht nur den vierten Theil des Umfanges einer Wachskerze zu haben, um eine Lichtstärke hervorzubringen, welche ungefähr das 70fache von der einer Wachskerze beträgt.

§. 26. Indem wir bisher die Theorie des Verbrennungsprocesses studirten, nahmen wir auf einen Umstand noch nicht Rücksicht, der dabei wesentlich ist, nämlich die erforderlichen Bedingungen, damit die chemische Verbindung des Sauerstoffs mit dem brennbaren Körper eingeleitet werde. Offenbar müssen solche besondere Bedingungen vorhanden sein, sonst würde ja jeder brennbare Körper, sowie er mit Luft in Berührung kommt, von dem Sauerstoff derselben verzehrt werden; es würde bald nichts Brennbares auf der Erde mehr existiren können; die ganze organische Schöpfung müßte in Feuer aufgehen.

Von den einen Verbrennungsproceß veranlassenden Ursachen heben

wir vorläufig diejenige hervor, welche bei den meisten Verbrennungserscheinungen thätig ist, nämlich erhöhte Temperatur. Später werden wir bei geeigneten Gelegenheiten noch einige andere Ursachen näher kennen lernen, welche geeignet sind, chemische Processe einzuleiten. — Manche Stoffe bedürfen allerdings keines besonderen Hülfsmittels irgend einer Art, um zur Verbrennung disponirt zu sein: sie entzünden sich, sobald sie mit Sauerstoffgas oder mit atmosphärischer Luft in Berührung kommen, z. B. das selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas; andere oxydiren sich zwar bei der gewöhnlichen Temperatur, aber ohne Feuererscheinung; noch andere erleiden bei einer niedern Temperatur eine unvollkommene Oxydation, und erst die durch höhere Temperaturgrade eingeleitete Verbrennung erzeugt das höhere Oxydationsproduct. Sehr viele liefern bei der feuerlosen Oxydation dieselben Producte, wie bei der wirklichen Verbrennung, und selbst die letztere ist, je nach der Temperatur, ein bloßes Glimmen oder lebhaftes Brennen. Der Unterschied liegt darin, daß die Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur und bei mäßiger Wärme langsam, bei höherer Temperatur rasch erfolgt. Endlich ist noch zu bemerken, daß viele Körper einer eigentlichen Verbrennung gar nicht fähig sind, oder sich wohl auch überhaupt gar nicht direct, sondern nur durch indirecte Uebertragung mit Sauerstoff verbinden.

Das zur Einleitung des Verbrennens nothwendige Vorwärmen nennen wir das Anzünden oder Anstecken. Einen Fidibus, einen Holzspahn, eine Kerze entzünden wir, indem wir sie mit einer andern Flamme in Berührung bringen. Die Flamme wirkt hierbei nicht anders, wie jeder andere glühende oder überhaupt hinreichend erhitzte Körper; wir können also einen Fidibus ebensogut auch an einer glühenden Metallplatte, an einem glühenden Steine, desgleichen im Focus eines Brennspiegels oder Brennglases entzünden.

Zum Fortbrennen eines an einer Stelle entzündeten Körpers ist erforderlich, daß durch die Verbrennung derjenige Hitzegrad erzeugt werde, der auf seine jener Stelle zunächst liegenden Theile entzündend wirken kann. Das Fortbrennen ist nicht möglich, wenn entweder unter den vorhandenen Umständen die dazu nöthige Hitze durch die Verbrennung gar nicht hervorgebracht oder wenn sie zu rasch nach außen abgeleitet wird. Entzünden wir einen Eisendraht im Sauerstoffgebläse, so fährt er im Sauerstoffgase fort, zu brennen, in atmosphärischer Luft erlischt er. Glühende Kohlen, die zusammengehäuft fortfahren zu brennen, erlöschen, wenn sie aus einander gezogen, und auf eine kalte Unterlage geworfen werden.

Das Auslöschen einer Flamme, die Unterbrechung eines Oxydations- oder Verbrennungsprocesses ergiebt sich aus der Umkehrung derjenigen Bedingungen, wodurch die Oxydation, das Anzünden und Fortbrennen bewirkt wird. Ein Licht wird ausgeblasen, eine Feuersbrunst durch aufgespritztes Wasser unterdrückt. Der kalte Luftstrom in dem einen, das Wasser in dem andern Falle erniedrigen die Temperatur der brennenden Körper bis unter den zum Fortbrennen erforderlichen Grad. Holz und andere Brennmaterialien brennen im nassen Zustande schlechter

als im trocknen, da das Wasser durch seine große specifische Wärme und besonders durch seine Verdunstung viel Wärme absorbirt. — Ein Metalldrahtnetz, welches auf den Quadratzoll mindestens 800 Maschen hat, in die Mitte einer Lichtflamme gehalten, schneidet die Verbrennung ab, so daß sie nur unterhalb des Metallnetzes stattfindet; die durch die Maschen hindurchdringenden Gase entweichen unverbrannt. Vor allen Dingen macht der Abschluß des Sauerstoffs die Verbrennung sowohl wie jede andere Art von Oxydation unmöglich. Halten wir von einem vor Oxydation zu schützenden Stoffe Alles entfernt, was ihm Sauerstoff zuführen könnte, selbst flüssige und feste, sauerstoffhaltige Körper, so erreichen wir den Zweck am vollkommensten. Kalium- und Natriummetall werden in Steinöl aufbewahrt, metallisches Mangan in ein Glasrohr eingeschmolzen u. dgl. — Die gewöhnliche Verbrennung und Oxydation wird unterdrückt durch Abschluß der atmosphärischen Luft. In einem abgesperrten Raume ist sie nur so lange möglich, als das Sauerstoffgas der miteingeschlossenen Luft ausreicht. — Das Feuer in einem brennenden Schornstein unterdrücken wir durch Auflegen nasser Säcke auf die obere Mündung; auch geschieht es dadurch, daß Schwefel auf dem Herde verbrannt wird, dessen durch den Schornstein entweichendes und ihn erfüllendes Verbrennungsproduct, die schweflige Säure, die Verbrennung nicht unterhalten kann, und sie daher ersticken muß. — In vielen Fällen hilft das Aufwerfen von Sand, Erde, Bauschutt ꝛc. auf die brennende Oberfläche, um den Zutritt der Luft soweit abzuhalten, daß das Feuer verlöschen muß. Zeuge, mit verschiedenen Salzen getränkt, erlangen dadurch einen gewissen Grad von Unverbrennlichkeit, und das Aufspritzen von Salzauflösungen, im Ermangelungsfalle Mistjauche, Lehmwasser u. dgl. auf ein brennendes Gebäude, ist oft das sicherste Mittel, der Verbreitung des Feuers Einhalt zu thun. — Die brennbarsten Stoffe büßen durch Beimischung einer entsprechenden Menge unbrennbarer Substanz ihre Entzünd- und Brennbarkeit ein. Daher brennt unter gleichen sonstigen Umständen eine Torfart um so schlechter, je reicher sie an erdigen Beimengungen ist. Die sonstigen Bedingungen zum Fortbrennen müssen mit jedem Procent solcher Beimengungen, die eine Torfart mehr enthält, entsprechend gesteigert werden. Ein Torf, der 30 Procent Asche giebt, ist z. B. nicht mehr gut für Stubenöfenheizung zu gebrauchen; dagegen können größere Moorerde-Massen von einem so reichlichen und selbst noch größerem Gehalte an mineralischen Stoffen, einmal in Brand gesetzt, gänzlich verbrennen. — Metallische Oberflächen schützen wir vor der Oxydation an der Luft durch Ueberziehen mit unoxydirbaren Schichten, wir überfirnissen, vergolden, versilbern ꝛc. dieselben. Auch sogar die Oxydhaut, die sich zuerst an der äußersten Oberfläche von selbst bildet, oder die wir absichtlich erzeugen, kann die unterliegenden Schichten vor fernerer Oxydation hinreichend schützen.

Das Ozon.

§. 27. Die bisher besprochenen Eigenschaften des Sauerstoffs beziehen sich auf dasjenige Verhalten desselben, welches er für gewöhnlich darbietet und wonach er weder als Gemengtheil der atmosphärischen Luft, noch im reinen Zustande eine Wirkung auf das Geruchsorgan ausübt, auch namentlich dadurch sich auszeichnet, daß seine Verwandtschaftskraft zu oxydirbaren Körpern erst durch erhöhte Temperatur oder andere Hülfsmittel bethätigt werden muß. Im Jahre 1840 machte Schönbein zuerst darauf aufmerksam, daß der bekannte phosphorische Geruch, welchen man in der Nähe einer in Thätigkeit gesetzten Elektrisirmaschine bemerkt, ebenso wie derjenige, welcher bei der elektrolytischen Zersetzung des Wassers auftritt, nicht sowohl, wie man früher sich vorgestellt hatte, von einer directen Einwirkung der Elektricität auf das Geruchsorgan, als vielmehr von einer besondern, durch die Elektricität erzeugten, Gasart herrühren müsse, welche gewisse, dem Chlor ähnliche Wirkungen, z. B. gegen Jodkalium, ausübt. Einige Jahre später erkannte er, daß die atmosphärische Luft in Berührung mit Phosphor Eigenschaften annimmt, welche auf das Vorhandensein desselben gasförmigen Stoffes, nach Maßgabe seiner chemischen und physiologischen Wirkungen schließen lassen. Von der Voraussetzung ausgehend, das Ursächliche dieser Wirkungen sei ein besonderer Stoff, gab er demselben den Namen Ozon (ὄζω, ich rieche), um damit die Art, wie es sich unserer Wahrnehmung zuerst aufgedrängt hat, zu bezeichnen.

Zahlreiche durch die Entdeckung des Ozons hervorgerufene Untersuchungen führten bald zu der Erkenntniß, daß dasselbe nicht etwa, wie anfangs vermuthet, ein neuer Stoff, sondern nur ein in seinen Eigenschaften modificirter Sauerstoff sei. Daß ein und dasselbe Element in verschiedenen Zuständen auftreten könne, in denen es abweichende chemische und physikalische Eigenschaften darbietet, war schon früher von Berzelius an mehreren Beispielen, namentlich am Silicium und Bor, später an Phosphor, Schwefel ꝛc. erkannt und zugleich als die Ursache der Verschiedenheit, welche manche Verbindungen dieser Stoffe je nach ihrer Entstehung oder den darauf stattgefundenen Einwirkungen darbieten, gedeutet worden. Er brachte 1839 das Wort Allotropie (von ἀλλότροπος, anders beschaffen) in Vorschlag, um damit die Verschiedenheit des chemisch-physikalischen Charakters, mit welchem ein und dasselbe Element auftreten kann, zu bezeichnen. Der Begriff und Ausdruck ist in die Wissenschaft aufgenommen worden und würde also auf den Sauerstoff Anwendung finden, indem wir das Ozon als eine allotropische Abänderung des gewöhnlichen Sauerstoffs erkennen.

Der Sauerstoff kann sowohl im gewöhnlichen gasförmigen Zustande als an gewisse feste und flüssige Stoffe mechanisch gebunden, oder auch in seiner chemischen Vereinigung mit andern Körpern den Ozoncharakter an sich tragen.

Durch die bis jetzt versuchten Mittel der Ozonisirung freien Sauer-

stoffs ist es nicht gelungen, mehr als einen verhältnißmäßig kleinen Theil reinen oder atmosphärischen Sauerstoffs in Ozon umzuwandeln. Ebenso ist der Ozongehalt des durch elektrolytische Zersetzung von Wasser abgeschiedenen Sauerstoffs nur gering.

Die Gegenwart von Ozon in der Umgebung einer in Thätigkeit gesetzten Elektrisirmaschine oder andern Quellen der Reibungselektricität giebt sich theils durch den eigenthümlichen Geruch, theils dadurch zu erkennen, daß innerhalb jenes Bezirkes aus Jodkalium Jod frei gemacht wird. Von letzterem Verhalten überzeugt man sich am leichtesten, wenn man der Spitze eines auf den Conductor der Elektrisirmaschine aufgesetzten Metallstabes ein Stück feuchten Papiers gegenüber hält, welches mit einem Gemische von verdünnter Jodkaliumlösung und Stärkekleister überzogen ist: die von dem elektrischen Strahlenbüschel getroffenen Stellen des Papiers werden, vermöge der Einwirkung des freigemachten Jods auf die Stärke, sofort gebläut. Ebenso ist das Ozon in der Luft eines Glasgefäßes, durch welche elektrische Funken hindurchschlagen, zu erkennen. Leitet man reines und vollkommen trockenes Sauerstoffgas (etwa solches, welches aus chlorsaurem Kalium entwickelt wird) durch ein Glasrohr, in welches ein Paar innerhalb des Rohres auf Entfernung von ungefähr 1 Centimeter von einander abstehende Platindrähte eingeschmolzen sind, und ist das äußere Ende des einen Drahtes mit dem Conductor einer in Thätigkeit gesetzten Elektrisirmaschine, das äußere Ende des anderen Drahtes mit dem Erdboden in leitende Verbindung gesetzt, so zeigt das aus dem Rohr austretende Sauerstoffgas gleichfalls Ozonreactionen. Ebenso wie die künstlich hervorgerufene Elektricität wirkt diejenige des Blitzes und überhaupt die in der Erdatmosphäre durch natürliche Ursachen sich erzeugende. Schon aus dieser Ursache ist die freie atmosphärische Luft stets und, nach Maßgabe der vorhandenen Luftelektricität, in wechselndem Grade ozonhaltig. Freilich ist der Gehalt der Atmosphäre an Ozon nur äußerst klein, aber dennoch läßt sich eine große Zahl von Oxydationsvorgängen in der Natur auf das sehr energisch wirkende Ozon zurückführen. Der Ansammlung ozonischen Sauerstoffs in der atmosphärischen Luft wirkt das Vorhandensein oxydirbarer, namentlich organischer Substanzen, von welchen er in Beschlag genommen wird, entgegen. Daher beobachtet man keine Bläuung von Jodkaliumstärkepapier, wenn dasselbe an Verwesungsherden, z. B. in Stallräumen, Dungstätten ꝛc. aufgehängt wird.

Beim Elektrisiren eines abgeschlossenen Luftvolumens nimmt die Menge des Ozons in der ersten Zeit zu, später aber wieder ab, so daß immer nur ein sehr geringer Theil des Sauerstoffs in Ozon verwandelt wird, wenn nicht etwa ein Stoff vorhanden ist, der das in jedem Augenblicke erzeugte Ozon chemisch bindet, z. B. feinvertheiltes feuchtes metallisches Silber, welches sich dabei in Silbersuperoxyd verwandelt. Hohe Temperatur schließt die Bildung von Ozon aus, und ebenso wird bereits ozonisirter Sauerstoff durch Erhitzung wieder in gewöhnlichen zurückgeführt.

Zur Hervorrufung des Ozons durch elektrolytische Wasserzersetzung

ist es nöthig, daß das Wasser frei von oxydirbaren Substanzen und die positive Elektrode (der Pol, an welchem das Sauerstoffgas frei wird) ein nicht oxydirbares Metall, am besten Platin, sei. Der Gehalt des zu zersetzenden Wassers an beigemischter Schwefelsäure ist von Einfluß auf den Reichthum des freiwerdenden Sauerstoffs an Ozon, und zwar hat sich als die geeignetste Säuremischung eine verdünnte Schwefelsäure erwiesen, die auf 1 Maß Schwefelsäure 5 Maß Wasser enthält. Vortheilhaft wirkt außerdem noch ein Zusatz von Chromsäure zu dem zu zersetzenden Wasser.

Die Ozonisation des Sauerstoffgases durch Phosphor kann man sich am leichtesten veranschaulichen, wenn man in eine mit atmosphärischer Luft gefüllte Glasflasche, auf deren Boden sich etwas Wasser befindet, eine Phosphorstange wirft, so daß dieselbe höchstens bis zur Hälfte von Wasser bedeckt ist. Zugleich mit der bei gewöhnlicher Temperatur alsbald beginnenden Oxydation des Phosphors, welche sich durch das Emporsteigen einer Rauchsäule von phosphoriger Säure zu erkennen giebt, macht sich der Geruch nach Ozon bemerkbar, und feuchtes Jodkalium-Stärkekleisterpapier in die Flasche hineingehalten wird gebläut. Das Wasser wirkt bei diesem Versuche dadurch fördernd auf die Ozonbildung, daß es die sich bildende phosphorige Säure auflöst, und der Luft eine immer erneute Oberfläche oxydfreien Phosphors verschafft. Läßt man trockene Luft von gewöhnlicher Temperatur und Dichtigkeit über Phosphor strömen, so bedeckt dieser sich bald mit einer Schicht phosphoriger Säure, welche die Berührung und damit die Ozonbildung hemmt; letztere beginnt aber sogleich wieder, wenn man dem Phosphor durch vorsichtiges Erwärmen eine reine Oberfläche giebt. Alle Bedingungen, welche die Verdampfung des Phosphors hemmen oder beschleunigen, beeinträchtigen oder fördern auch die Ozonisation, so daß diese in erwärmtem oder verdünntem und ebenso in strömendem Sauerstoffgase lebhafter stattfindet, als in reinem Sauerstoff, in welchem sie erst bei 24° eintritt, bei gewöhnlicher Temperatur aber sofort stattfindet, wenn dem Sauerstoffgase eine hinreichende, d. i. etwa vier- bis fünffache Menge Wasserstoffgas oder Stickstoffgas beigemengt wird. Für die atmosphärische Luft treten eben darum, weil sie den Sauerstoff in diesem stark verdünnten Zustande enthält, die Ozonisations- und die damit in Zusammenhang stehenden Licht- und Oxydationserscheinungen schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, und werden durch Verdünnung der Luft mittelst der Luftpumpe gesteigert, durch Zusammendrückung der Luft gehemmt. Alles, was außerdem das Leuchten und die Oxydation des Phosphors in der Luft beeinträchtigt, wirkt auch der Ozonbildung entgegen, so namentlich die Gegenwart geringer Mengen von ölbildendem Gas ($^1/_{400}$), desgleichen die Dämpfe von Aether, Alkohol, vieler ätherischer Oele, schwefliger Säure, Untersalpetersäure u. s. w. Zu erwähnen ist noch, daß Phosphor nur in seiner gewöhnlichen Beschaffenheit, nicht in der amorphen Modification, den Sauerstoff zu ozonisiren befähigt ist.

Ueber die Natur u. s. w. des Ozons sind seit seiner Entdeckung zahlreiche und theilweise äußerst interessante Untersuchungen ausgeführt

worden, auf deren Resultate aber hier nicht weiter eingegangen werden kann. Es möge genügen, kurz noch die charakteristischen Eigenschaften anzuführen.

Außer durch den eigenthümlichen Geruch unterscheidet das Ozon sich von dem gewöhnlichen Sauerstoff besonders durch sein größeres specifisches Gewicht, welches 1,658 beträgt. Aus diesem specifischen Gewicht berechnet sich das Molekulargewicht des Ozons zu 48, es sind also in einem Molekül Ozon 3 Atome Sauerstoff, während ein Molekül des gewöhnlichen Sauerstoffs aus nur 2 Atomen besteht. Kommt Ozon mit oxydirbaren Körpern zusammen, so bewirkt es die Oxydation weit energischer als der gewöhnliche Sauerstoff, es verbindet sich hierbei aber nur ein Atom aus dem Ozonmolekül mit dem zu oxydirenden Körper, die beiden übrigen Atome bleiben zurück als ein Molekül gewöhnlichen Sauerstoffs. Daher ist es zu erklären, daß bei der durch Ozon bewirkten Oxydation keine Volumverminderung stattfindet. Ob, wie von verschiedenen Seiten vermuthet wird, allen Oxydationsprocessen eine wenn auch noch so unmittelbar vorausgehende Allotropisirung des Sauerstoffs zu Grunde liegt, ist eine Frage, deren Lösung die Zeit vielleicht herbeiführen wird.

Verbreitung des Sauerstoffs auf der Erdoberfläche, seine Beziehungen zu den organischen Naturreichen und seine agronomische Bedeutung.

§. 28. Durch seine allverbreitete Gegenwart auf der Erdoberfläche und durch seine ebenso prägnant als vielseitig hervortretenden chemischen Beziehungen zu den übrigen Stoffen wird der Sauerstoff das mächtigste Werkzeug der allgemeinen irdischen Stoffmetamorphose, besonders im Gebiete der organischen Welt, wo er fortwährend aufbauen und einreißen, schaffen und vernichten, erhalten und umgestalten hilft, das Lebendige tödtet und aus dem Tode neues Leben erweckt. Wenn man ihn daher bald, nachdem er entdeckt war, freilich nach einem nur einseitigen Gesichtspunkte, Lebensluft nannte, so ist diese Bezeichnung zutreffender, als diejenige, die ihm später verblieb. Wir brauchen uns nur den Sauerstoff wegzudenken von der Erde, und wir ziehen aus seinem Verschwinden den Schluß, daß damit nicht nur das organische Leben, sondern auch alle sonstigen Bewegungen und Umgestaltungen der Oberfläche, welche nicht ausschließlich physikalischer Art sind, aufhören müssen.

Die atmosphärische Luft (trocken und kohlensäurefrei gedacht) enthält in allen bis jetzt geprüften Höhen-Niveaus 23 Gewichtsprocente freien Sauerstoffs, entsprechend, wenn wir uns denselben zu einer tropfbaren Flüssigkeit von der Dichtigkeit des Wassers condensirt denken, einer die Erdoberfläche einhüllenden Schicht von 7 Fuß Mächtigkeit, da das Gewicht des ganzen Luftmeeres demjenigen einer Wassersäule von 32 Fuß gleichgesetzt werden kann. Vergleichen wir mit dieser Menge alles vorhandene oxydirbare Material bis zu der Tiefe, wohin überhaupt die chemische Wechselwirkung von der Oberfläche aus reicht, so erscheint

sie uns überwiegend groß, wenigstens mehr als genügend, um nicht nur das Quantum der vorhandenen Mineralsubstanzen, welche noch nicht mit Sauerstoff gesättigt sind, sondern auch die ganze organische Schöpfung und deren aus vergangenen Jahrtausenden angehäufte kohlige Reste zu verzehren. Das Gesammtgewicht der Atmosphäre berechnet sich zu 112500 Billionen Centnern, die ganze in der Luft enthaltene Sauerstoffmenge also zu 25825 Billionen Centnern.

Wir müssen hierbei zugleich derjenigen Verbreitung des freien, also zu Oxydationsprocessen disponiblen Sauerstoffs gedenken, welche bedingt ist durch die Löslichkeit desselben in Wasser, und durch sein Eindringen in die lockeren Gesteine, Ackererden und sonstige größere Erdgemenge, und in die lebenden Pflanzen- und Thierkörper.

Im gebundenen Zustande erscheint der Sauerstoff schon dadurch als prävalirender Bestandtheil der Erdoberfläche, daß das Weltmeer über Dreiviertel der letzteren ausmacht, das Wasser aber aus 8 Gewichtstheilen Sauerstoff gegen 1 Theil Wasserstoff besteht. Unter den Bestandtheilen der festen Erdrinde prävalirt die Kieselerde mit 53,33 Procent Sauerstoff; die sonstigen festen Mineralsubstanzen, aus denen die verbreitetsten Gebirgsarten bestehen, sind gleichfalls Sauerstoffverbindungen: die Thonerde mit 46,6, der kohlensaure Kalk mit 48, der Gyps mit 55,81, das Eisenoxyd mit 30 Procent Sauerstoff. Der lebende Pflanzen- und Thierkörper besteht, abgesehen von dem Wassergehalte, welcher allein über Dreiviertel des Gewichts ausmacht, aus Verbindungen, von denen die am häufigsten und reichlichsten vorkommenden, nämlich bei den Pflanzen die Pflanzenfaser, bei den Thieren die eiweißartigen Stoffe, resp. über 40 und über 20 Procent Sauerstoff enthalten.

§. 29. Zu den wesentlichsten Bedingungen des organischen Lebens gehört der Wechselverkehr der Organismen mit dem Sauerstoff der atmosphärischen Luft. Das Erwachen des Lebens in einem Samenkorn, welches keimen soll, wird vermittelt durch das Zusammenwirken von Sauerstoff mit einem richtigen Maße von Feuchtigkeit und Wärme. Letztere beiden Bedingungen allein reichen nicht aus, so daß in einer feuchten und mäßig warmen Umgebung, welche dem Samenkorn entweder gar keinen Sauerstoff darbietet, oder dessen Activität aufhebt, der Keimungsproceß überhaupt unmöglich, bei beschränkter Zufuhr mindestens gehemmt oder verlangsamt ist. Die Fähigkeit des Sauerstoffs, die zur Anregung des Keimungsprocesses erforderliche Oxydation zu bewirken, kann u. A. durch das gleichzeitige Vorhandensein von Kohlensäure aufgehoben werden. Daher muß bei dem Unterbringen des Samens im Erdboden (dessen eingeschlossene Luft mit der Tiefe an Kohlensäuregehalt zunimmt) darauf Bedacht genommen werden, daß er keine zu tiefe Bedeckung erhalte, und daß letztere aufgelockert sei, um die Luft genügend eindringen zu lassen. Die Wirkungen des von dem Samenkorn aufgenommenen Sauerstoffs geben sich zu erkennen theils an der als Oxydationsproduct abgeschiedenen Kohlensäure, theils an der Wärmeentwickelung, welche bei der Malzbereitung, vermöge der Zu-

sammenhäufung größerer Mengen von keimendem Getreide, sehr deutlich hervortritt, und in gewissem Grade als Maß für den fortschreitenden Keimungsproceß dienen kann. Durch einen sehr einfachen Apparat belehrt man sich über die Sauerstoffmengen, welche beim Keimen verschiedener Samen von diesen absorbirt werden: Derselbe besteht in einer Glasflasche, in deren Mündung ein zweimal knieförmig gebogenes Glasrohr luftdicht eingesetzt ist; der zweite Schenkel des Rohrs ist über 760 Millimeter lang und senkrecht nach unten gerichtet. Bringt man nun eine Anzahl Samen, deren Gesammtvolumen etwa $^1/_{50}$ von dem Inhalte der Flasche beträgt, nebst der zum Keimen ausreichenden Menge von Wasser und daneben ein zur Hälfte mit Kalilauge gefülltes schmales Glasgefäß in die Flasche, so giebt sich das Verschwinden des Sauerstoffs aus der Umgebung der Samen dadurch zu erkennen, daß aus einem mit Quecksilber gefüllten Gefäße, in welches die Mündung des langen Glasschenkels eintaucht, das Quecksilber in dem Glasrohre aufsteigt. Die beim Keimen sich bildende Kohlensäure wird von der Kalilauge absorbirt, kann daher weder die fernere Einwirkung des übrig bleibenden Sauerstoffantheils auf den Keimungsproceß noch die der Sauerstoffabsorption entsprechende Volumsverminderung des abgesperrten Gases beeinträchtigen. Kennt man nun den ursprünglichen Luftgehalt der Flasche und des Glasrohrs, so läßt sich aus dem Niveau, bis zu welchem das Quecksilber in dem Rohre emporsteigt, und der nöthigen Reduction von Temperatur, Barometerstand und Tension der Dämpfe der Sauerstoffconsum leicht berechnen. Wäre z. B. nach einiger Zeit bei unverändert gebliebener Temperatur (15° C.) und Barometerstand (760 Millimeter) das Quecksilber um 79,8 Millimeter gestiegen, so würden 10,5 Procent von dem Luftgehalt der Flasche verschwunden sein. Wieviel diese 10,5 Procent wiegen, berechnet sich leicht auf folgende Weise: gesetzt der Inhalt der leeren Flasche und des angesetzten Rohrs beträgt 515 Cubikcentimeter, das Volumen des eingebrachten Samens und des Wassers zusammen 15 Cubikcentimeter, so sind bei Einleitung des Versuchs 500 Cubikcentimeter Luft von der gegenwärtigen Temperatur und der dem beobachteten Barometerstande entsprechenden Dichtigkeit eingeschlossen; die aus dem Emporsteigen des Quecksilbers auf 79,8 Millimeter als verschwunden erkannte Sauerstoffmenge (10,5 Procent von dem Volum der ganzen Luft) beträgt daher, da 1000 Cubikcentimeter Sauerstoff von 15° C. und bei 760 Millimeter Barometerstand 1,355 Gramm wiegen, 52,5 Cubikcentimeter = 0,071 Gramm. Nebenbei sei bemerkt, daß dasselbe Experiment auch zu gewissen agronomischen Versuchen empfohlen werden kann, z. B. um zu ermitteln, in welchem Grade ein humushaltiges Erdgemisch zur Absorption von Sauerstoff, also zur Verwesung disponirt ist. — Wendet man bei Keimungsversuchen statt atmosphärischer Luft reines Sauerstoffgas an, so ist im Allgemeinen die innerhalb einer gewissen Zeit von den Samen absorbirte Sauerstoffmenge größer, und ist die Menge der Samen im Verhältniß zum Volumen der eingeschlossenen Luft groß genug, so kann man sich überzeugen, daß der Keimungsproceß und die Aufnahme von Sauerstoff durch die Samen noch fortdauert,

nachdem das Queckſilber gegen 600 Millimeter in dem Rohre emporgeſtiegen iſt, alſo das die Samen umgebende Gas weniger als ein Viertel ſeiner urſprünglichen Dichtigkeit beſitzt. Vergleicht man den Sauerſtoffverbrauch mehliger Samen mit dem von öligen, z. B. einer Getreideart mit demjenigen von Raps, ſo zeigt er ſich bei letzterem um das Mehrfache größer, was ſich leicht daher erklärt, daß bei den öligen Samen das zur Ernährung der jungen Organe beſtimmte Fett erſt einen Theil ſeines Kohlenſtoffs und Waſſerſtoffs durch Oxydation verlieren muß, damit die daraus entſtehende organiſche Subſtanz ihrer Zuſammenſetzung nach den näheren Beſtandtheilen der neuzubildenden Organe gleich ſei. Bei einem ſolchen vergleichenden Verſuche, den Schulze mit Weizen und Raps anſtellte, conſumirten 10 Gramm Weizenkörner, indem ſie ſoweit keimten, wie man es bei der Malzbereitung geſchehen läßt, 0,063 Gramm Sauerſtoff, ein gleiches Gewicht Rapskörner in derſelben Zeit und unter den gleichen äußeren Bedingungen 0,191 Gramm, d. i. mehr als dreimal ſo viel.

Der Antheil des die Pflanzen umgebenden Sauerſtoffs an ihren vital-chemiſchen Vorgängen begleitet ſie durch ihr ganzes Leben, und zwar zum Theil in demſelben Sinne, wie bei der erſten Erweckung der Lebensthätigkeit im keimenden Samenkorn. Der Wechſelverkehr der Pflanze mit der Luft wird vermittelt durch beſondere Organe an ihrer Oberfläche, welche das Ein- und Austreten von Waſſerdampf und anderen Gaſen geſtatten. An den überirdiſchen Theilen der Pflanzen ſind es hauptſächlich die *Blätter* und bei dieſen meiſtens die Unterſeite, an der wir durch das Mikroskop zahlreiche ſpaltförmige Oeffnungen als die eigentlichen Ein- und Austrittsſtellen der Gaſe unterſcheiden. Als allgemein gültige Thatſache können wir annehmen, daß *bei Abſchluß des Lichtes* fortdauernd mehr Sauerſtoffgas aus der umgebenden Luft in dieſe *Spaltöffnungen* eintritt, als von den Blättern und übrigen *grünen* Theilen wieder an die Luft abgegeben wird. Dagegen iſt die aus den Spaltöffnungen im Dunkeln austretende Luft ſtets reicher an Kohlenſäure als die atmoſphäriſche Luft. In gewiſſem Grade läßt ſich dieſe Aufnahme von Sauerſtoff und darauf folgende Ausſcheidung von Kohlenſäure mit der Athmung der Thiere vergleichen, auch iſt ſie ebenſo wie die letztere ſtets begleitet von dem Freiwerden einer in der Regel nur ſehr geringen Wärmemenge, die ſich jedoch zuweilen bis zu einem ganz bedeutenden Grade ſteigern kann. Ganz beſonders iſt dies der Fall bei einzelnen Blüthen und tritt am auffallendſten da hervor, wo, wie z. B. bei Victoria regia, die Blüthenorgane ſehr groß ſind, oder wo viele einzelne Blüthen ſich an einem Kolben zuſammengedrängt finden. Letzteres iſt z. B. bei verſchiedenen Arum-Arten der Fall. Bei Arum maculatum beobachtete *Dutrochet* in der Spitze des Kolbens ſchon zwei Tage vor dem Oeffnen der Blumenſcheide eine beginnende Erhöhung der Temperatur über diejenige der umgebenden Luft; dieſelbe erreichte ihren Höhepunkt, nämlich eine Steigerung um 11—12° C., im Augenblicke des Oeffnens der Blumenſcheide, verminderte ſich von da allmälig auf ein Minimum bis zur folgenden Nacht, ſtieg dann am andern

Morgen wieder, und nachdem sie gegen Mittag das Maximum des vorigen Tages noch überschritten, hörte sie allmälig ganz auf. Ob die Wärmeentwickelung hierbei der Sauerstoffabsorption und Kohlensäureausscheidung correspondirt, ist bisher durch Versuche noch nicht festgestellt worden. — Eine gesteigerte Aufnahme von Sauerstoff und damit zusammenhängende Abscheidung von Kohlensäure findet wiederum beim Reifen der Früchte statt. Auch über diese Verhältnisse ist die Untersuchung noch bei weitem nicht abgeschlossen, so werthvolles Material auch durch die Arbeiten des um die ganze Lehre von der Pflanzenrespiration hochverdienten Saussure, sowie die späteren Berard's, Couverchel's und Fremy's gegeben ist. — Daß die Wurzeln des Zutritts sauerstoffhaltiger Luft bedürfen, wird allgemein angenommen und scheint aus den alltäglichen Erfahrungen über den vortheilhaften Einfluß des Luftzutritts zu den oberen Bodenschichten, in welchen sich die Wurzeln vorzugsweise ausbreiten, einfach hervorzugehen; indessen ist es hierdurch ebensowenig wie durch die wirklich beobachtete Aufnahme von Sauerstoff durch die Wurzeln bewiesen. Sollte die Annahme wirklich begründet sein, so würden wir nach dieser Beziehung den tiefgehenden und den flach sich ausbreitenden Wurzeln eine verschiedene functionelle Bedeutung beizumessen haben. Praktisch richtig ist es jedenfalls, zu wissen — und darüber dürfen wir wohl nicht im Zweifel sein — daß die den Zutritt der Luft zu den Wurzeln abschließenden Bedingungen unbedingt nachtheilig auf die Pflanzen wirken, mag dieser Einfluß nun aus einem Mangel einer die Wurzeln direct betreffenden Lebensbedingung hervorgehen, oder dadurch vermittelt sein, daß der mangelnde Sauerstoff anderweitige schädliche Einwirkungen, etwa durch fehlerhafte Zersetzung der Bodenbestandtheile, zur Entwickelung kommen läßt.

§. 30. Während bisher nur von der Aufnahme des atmosphärischen oder des im Boden und in der Bodenfeuchtigkeit gelöst enthaltenen Sauerstoffs durch die Pflanzen die Rede war, haben wir unsere weitere Aufmerksamkeit denjenigen Lebensvorgängen in der Pflanze zuzuwenden, durch welche sie unorganische Oxyde, namentlich Kohlensäure und Wasser, dadurch assimiliren und in organische Substanz umwandeln, daß sie dieselben unter Abscheidung von Sauerstoffgas einer chemischen Zersetzung unterwerfen. — Nachdem schon in der Mitte des vorigen Jahrhunderts Bonnet auf die Beziehungen der Pflanzenblätter zur Luft hingewiesen, stellte im Jahre 1771 der englische Physiker Priestley, einer der beiden glorreichen Entdecker des Sauerstoffs, die ersten Versuche über die Wirkung lebender Pflanzen auf Luft an, in welcher ein Licht gebrannt hatte und welche dadurch zur ferneren Unterhaltung des Verbrennungsprocesses ebenso wie zum Athmen untauglich geworden war. Er machte die überraschende und durch wiederholte Versuche bestätigte Beobachtung, daß die verdorbene Luft, indem Pflanzen darin vegetiren, „wiederhergestellt", d. i. zur Unterhaltung der Verbrennung wieder tauglich gemacht wird. Da seine wissenschaftlichen Arbeiten weniger die lebenden Pflanzen betrafen als nach einer andern Richtung hin gingen, so verfolgte er jene Beobachtung nicht weiter, gab aber durch dieselbe einzelnen Zeitgenossen

Anregung zu besonderen Forschungen über das Verhalten der Gewächse zur Luft. Unabhängig von einander machten 1779 die Engländer Ingenhous und der Genfer Gelehrte Sennebier die Wirkung des Sonnenlichtes auf die Pflanzen zum Gegenstande solcher tiefer eingehenden Forschungen. Diese Männer, deren Schriften zu lesen jedem Naturforscher noch jetzt die größte Freude gewähren muß, sind als die eigentlichen Urheber unserer Kenntnisse von der Pflanzenrespiration, als die Entdecker der wichtigen Thatsache zu verehren, daß die Pflanzen den zum Aufbau ihres Organismus erforderlichen Kohlenstoff in Form von Kohlensäure aus der Luft entnehmen, und dieselbe unter dem Einflusse des Lichtes assimilirend in entsprechendem Verhältnisse Sauerstoffgas abscheiden. Noch unter der Mitwirkung Sennebier's, später aber selbstständig und mit exacteren Untersuchungsmitteln arbeitend, verfolgte sein Landsmann, Th. de Saussure, dieselbe Bahn, und brachte die ganze Frage soweit zum Abschluß, wie es der Standpunkt der Wissenschaft zu Anfang dieses Jahrhunderts gestattete. Die Untersuchung beschränkte sich keineswegs auf das Verhalten der Blätter und sonstigen grünen Pflanzentheile unter dem Einflusse des Lichtes gegen die ihnen sowohl in der freien Luft, als in künstlichen Luftgemischen und unter Wasser dargebotene Kohlensäure, sondern umfaßte vielmehr die gesammten Beziehungen des vegetabilischen Lebensprocesses zur Luft, dehnte sich also namentlich auch aus auf die im vorigen §. besprochenen Oxydationsvorgänge (Aufnahme von Sauerstoff und Ausscheidung von Kohlensäure), welche die Pflanze unter verschiedenen Zuständen erfährt. Unter den Naturforschern, welche später dieselbe Bahn betraten, ist hauptsächlich der mecklenburgische Apotheker C. Chr. Grischow zu nennen. Seine im Jahre 1817 angestellten und in einer besonderen Schrift 1819 publicirten Versuche bestätigen zwar im Allgemeinen die Saussure'schen Arbeiten, lassen es aber zweifelhaft, ob der Sauerstoffabscheidung durch die Pflanzenwelt unter dem Einflusse des Lichtes diejenige Bedeutung zukommt, welche aus den Saussure'schen Untersuchungen sich zu ergeben schien, daß dieselbe nämlich als das Mittel anzusehen ist, durch welches das Gleichgewicht zwischen Sauerstoff und Kohlensäure in der Atmosphäre erhalten wird. Nach dem jetzigen Standpunkte der Wissenschaft gilt es als feste Thatsache, daß wir in den Pflanzen und der Wirkung des Lichtes auf dieselben die Quelle der auf der Erde aus unorganischem Materiale sich erzeugenden organischen Substanzen zu suchen haben, und daß dieser Erzeugung brennbarer organischer Substanz aus Kohlensäure und Wasser die Freiwerdung von Sauerstoffgas entspreche, welches auf diesem Wege in die Luft zurückkehrt als Ersatz für den durch das Athmen der Menschen und Thiere, durch Verbrennungs- und sonstige Oxydationsprocesse consumirten Antheil. Wenn jene Ueberzeugung auch in die wissenschaftliche Behandlung der wichtigsten Probleme der Landwirthschaft eingedrungen ist, so dürfen wir dies als eins der hauptsächlichsten Verdienste Liebig's rühmen.

Auch das große Bereich der in den einzelnen Individuen zwar bis zur mikroskopischen Kleinheit herabgehenden, dafür aber um so mehr

durch ihre massenhafte Entwickelungen an dem Haushalte der Natur betheiligten niederen Pflanzenorganismen, welche die Gewässer der Erde erfüllen und mehr oder minder unsichtbar in allem feuchten Erdreiche vegetiren, sind, sofern sie grün gefärbt sind, Quellen der Sauerstoffabscheidung und der Erzeugung organischer Substanz. An den Pilzen dagegen und allen nicht grün gefärbten Pflanzen ist bis jetzt nur das entgegengesetzte Verhalten beobachtet worden.

§. 31. Der Sauerstoff wurde bald nach seiner Entdeckung Lebensluft genannt, da man erkannte, daß die Tauglichkeit der atmosphärischen Luft zur Unterhaltung des Athmungsprocesses bei Menschen und Thieren auf der Gegenwart des Sauerstoffs, also desselben Gemengtheiles beruhe, welcher den Verbrennungsproceß bedingt. Erlischt das thierische Leben in einem beschränkten und von außen fest abgeschlossenen Luftvolum, so ist dies in der durch die Athmung bewirkten Verminderung des Sauerstoffs und der Gegenwart der an seine Stelle getretenen Kohlensäure begründet. Der Consum des durch die Athmung dem Körper zugeführten Sauerstoffs findet nicht sowohl in den zur Aufnahme der eingeathmeten Luft zunächst bestimmten Respirationsorganen, als vielmehr in allen Theilen des Körpers statt, soweit denselben das Blut zugeführt wird, welches in jenen Organen durch die Wandungen der feinen Gefäße hindurch Sauerstoff aufgenommen und Kohlensäure abgegeben hatte. Für die Unterhaltung aller Lebensfunctionen des Thierkörpers ist der unausgesetzte chemische Stoffumsatz wesentliche Bedingung. Dieser Stoffumsatz wieder beruht auf Oxydationsprocessen, denen nicht bloß die in das Blut übergeführten Bestandtheile der Nahrung, sondern auch die Körperorgane selbst mit unterworfen sind, und welche wir als die vorzüglichste Quelle der thierischen Wärme und der Krafterzeugung ansehen dürfen. Was die Art der Einführung der Athmungsluft in den Körper betrifft, so geschieht sie bei den höheren Thierklassen durch die bekannte Lungenathmung, bei den Insekten durch die den Körper durchziehenden Luftkanäle (Tracheen), bei den im Wasser lebenden Thieren durch Uebertragung des im Wasser gelösten Sauerstoffs auf die Kiemen oder sonstige zur Aufnahme des Sauerstoffs bestimmte Organe.

Bei Versuchen am menschlichen Körper fand man in der von einem gesunden Manne bei ruhigem Athem exspirirten Luft durchschnittlich 4,334 Volumprocente Kohlensäure (d. i. etwas mehr als hundertmal so viel als in der eingeathmeten Luft durchschnittlich enthalten ist). Der Sauerstoff der ausgeathmeten Luft beträgt nur 17,3 Procent, also ungefähr 3,7 Procent weniger wie derjenige der eingeathmeten Luft, und es verhält sich die Menge der exspirirten Kohlensäure zu dem Volum des bei jeder Athmung absorbirten Sauerstoffs wie 85 : 100. Da die Luft bei ihrem Verweilen in den Lungen sich auf die Körpertemperatur (auf 36,2 bis 37,5° C.) erhöht, so beladet sie sich entsprechend mit Wasserdampf. Die auf diese Weise bei einem erwachsenen Menschen in 24 Stunden exhalirte Wassermenge kann zu ungefähr 350 Gramm veranschlagt werden. Was die absoluten Mengen der ausgeathmeten Kohlensäure betrifft, so lassen sich darüber keine allgemein gültige Zahlen

geben, da dieselbe von den verschiedensten Bedingungen abhängig ist und sich mit Alter, Lebensweise, Ernährung, Aufenthaltsort u. s. w. bedeutend ändert. Ein näheres Eingehen auf diese Verhältnisse würde hier zu weit führen, wenn auch die Bedeutung nach dieser Richtung hin angestellter Untersuchungen für viele der wichtigsten landwirthschaftlichen Fragen eine nicht zu verkennende ist.

Der Aufenthalt von Menschen und Thieren in geschlossenen Räumen muß nothwendig auf die Zusammensetzung der Luft in diesen Räumen von Einfluß sein. Es fragt sich: in welchem Grade der Sauerstoffgehalt der Luft vermindert und die Kohlensäuremenge vermehrt werden kann, ohne daß sich eine nachtheilige Einwirkung des längeren Aufenthaltes in solcher Luft auf den Gesundheitszustand äußert. Nach den bisherigen Beobachtungen scheint weniger eine Verminderung des Sauerstoffgehaltes um mehrere Procente, als die, wenn auch nur bis auf $^1/_2$ Procent gesteigerte Ansammlung von Kohlensäure, und die namentlich in Viehställen aus der Zersetzung des Düngers sich entwickelnde anderweitige Verunreinigung mit Ammoniak- u. s. w. Dämpfen schädlich zu wirken. Wären die Räume so fest geschlossen, daß ein Wechsel der Luft gegen die freie Atmosphäre gar nicht stattfinden könnte, so ließe sich leicht durch Rechnung finden, welche Veränderungen die Luft durch die darin respirirenden Menschen oder Thiere in einer gewissen Zeit erleidet. Ein Wohnzimmer z. B. von 7 Meter Länge, 5 Meter Breite und 4 Meter Höhe bietet einen Luftraum von 140 Cubikmetern oder 140,000 Litern dar; der Sauerstoff in dieser Luft (21 Volumprocente) ist = 29,400 Liter, oder dem Gewichte nach (bei + 15° C. und dem mittleren Barometerstande) = 39,837 Gramm. Nehmen wir nun an, daß von 10 Personen, welche sich in dem Zimmer aufhalten, jede in 24 Stunden durchschnittlich 500 Liter Sauerstoffgas verzehrt, alle 10 also 5000 Liter zum Verschwinden bringen; so würde nach 24 Stunden der Sauerstoffgehalt der Luft des Zimmers sich um $\frac{1}{5{,}88}$ oder von 21 Volumprocenten auf 17,429 Procent vermindert haben. Die Kohlensäuremenge von jeder Person auch nur zu 400 Liter in 24 Stunden veranschlagt, giebt eine solche Anhäufung derselben durch die 10 Personen, daß die Luft nach dem angenommenen Zeitraum 2,875 Procent Kohlensäure enthalten würde, ein Quantum, welches viel zu groß ist, um länger als kurze Zeit ertragen werden zu können. Wäre anzunehmen, daß ein Kohlensäuregehalt von höchstens $^1/_4$ Procent für die Dauer unschädlich sei, so würde dieses Maximum schon durch eine einzige Person in dem bei unserer Rechnung angenommenen, doch verhältnißmäßig großen, Zimmerraume herbeigeführt werden. Die Voraussetzung, daß die Luft eines abgeschlossenen bewohnten Raumes sich gegen die freie Luft gar nicht austausche, kommt freilich nie zur Anwendung, da Thüren und Fenster mehr oder minder undicht schließen und selbst die Wände meistens einen solchen Grad von Porosität besitzen, daß ein gewisser Austausch der Luft durch sie hindurch stattfindet. Es ist aber leicht begreiflich, daß bei der, durch die gewöhnlichen Umstände bedingten Beschränkung

des Luftwechsels gar leicht um so mehr eine die Gesundheit gefährdende Verderbniß der Luft eintreten kann, je kleiner der Raum ist im Verhältniß zu der Zahl von Personen oder Thieren, welche sich darin aufhalten sollen. Bei der Untersuchung von Luft aus Räumen, worin viele Personen zusammengedrängt gewesen waren, fand man stets nur sehr geringe Unterschiede im Sauerstoffgehalte gegen denjenigen der freien Luft, die Kohlensäuremenge aber nicht selten bis zu 1 Procent und darüber (in Schulzimmern bis über 3 Procent) vermehrt. Dies erklärt sich aus dem bekannten Diffussionsverhältnisse der beiderlei Gase. Ein großes Unrecht begehen diejenigen, welche auf Grund der wenigen bis jetzt angestellten Beobachtungen, wonach ein Gehalt der zur Einathmung dienenden Luft von selbst mehr als 1 Procent Kohlensäure unschädlich sein soll, die Anordnung gehöriger Ventilation in Wohnräumen und Viehställen für überflüssig halten, oder wenigstens meinen, daß diätetische Maßregeln dieser Art leicht übertrieben werden können.

Die Athmung der Fische und anderer im Wasser lebender Thiere geschieht durch Uebertragung des im Wasser gelösten Sauerstoffs auf die Kiemen oder sonstigen vom Wasser bespülten Organe, welche den Gasaustausch des Thierkörpers gegen das im Wasser gelöste Gas vermitteln sollen. Als normale Beschaffenheit des diesem Zwecke dienenden Wassers können wir diejenige ansehen, welche das mit der atmosphärischen Luft fortdauernd in möglichst innige Berührung kommende und von sauerstoffconsumirenden Stoffen befreite Wasser darbietet. Diese Bedingungen z. B. erfüllt das in einem Porcellangefäß frisch aufgesammelte Regenwasser. Die in solchem Wasser von + 11°, 4 C. aufgelöste Luft fand Baumert bestehend in 100 Raumtheilen aus 64,67 Stickstoff, 33,76 Sauerstoff und 1,77 Kohlensäure. Beträgt die Gesammtmenge des aufgelösten Gasgemisches auf 100 Raumtheile Wasser 2,75 Volumina Gas von 11°, 4 C. und bei dem mittleren Barometerstande, so befinden sich in 100 Raumtheilen Wasser von den einzelnen Gasen gelöst 1,773 Stickstoff, 0,928 Sauerstoff, 0,040 Kohlensäure. Diese große Verschiedenheit in der Zusammensetzung der im Regenwasser gelösten Luft von der atmosphärischen Luft erklärt sich daher, daß das relative Verhältniß, in welchem gemischte Gase von reinem Wasser aufgenommen werden, abhängig ist nicht nur von dem Verhältniß, in welchem sie gemischt sind, sondern zugleich von der Löslichkeit der einzelnen und von der Temperatur. Die Löslichkeit des Stickstoffs aber verhält sich zu derjenigen des Sauerstoffs ohngefähr wie 1 : 2,6 und zu derjenigen der Kohlensäure wie 1 : 65. Die große Geneigtheit des im Wasser gelösten Sauerstoffs, auf verwesliche und andere leicht oxydirbare Substanzen überzugehen, ist die Ursache, daß bei den in der Natur vorkommenden Wässern der Gehalt an aufgelöstem Sauerstoff sich leicht vermindert. Sind nun in oder unter dem Wasser zugleich Bedingungen zur Bildung von Kohlensäure vorhanden, so vermehrt sich dadurch der Kohlensäuregehalt des Wassers. Zweierlei Ursachen sind es, welche der Verminderung des Sauerstoffgehaltes und der Vergrößerung des Kohlensäuregehaltes

entgegenwirken: einmal die Berührung des Wassers mit der Luft, und dann die im Wasser wachsenden Pflanzen. Je lebhafter das Wasser bewegt ist, und je mehr seine Berührungsfläche mit der Luft sich vergrößert, um so vollkommener muß dieses Corrigens wirken; es wird daher ein tiefes stagnirendes Wasser in dieser Beziehung einen Gegensatz zu einem flachen rasch strömenden Gebirgswasser darbieten, und es erklärt sich leicht, daß in letzterem die auf eine gesteigerte Respiration angewiesenen Wasserthiere, z. B. unter den Fischen die Forelle, wohl gedeihen, während sie dort alsbald durch Erstickung sterben.

Als Beispiele von Versuchsresultaten, welche über die Respiration von Fischen gewonnen wurden, möge noch angeführt werden, daß Baumert bei Schleien pro 100 Gramm Körpergewicht des Thieres einen Consum von 1 Cubikcentimeter Sauerstoffgas (von 0° und für den Druck von 1 Meter Quecksilberhöhe berechnet) in der Stunde, bei Goldfischen 2 bis 3,5 Cubikcentimeter, beim Schlammpeizger 1,5 bis 3,6 fand, und daß das Volum der erzeugten Kohlensäure bei normaler Respirationsthätigkeit 70 bis 80 Procent vom Volum des absorbirten Sauerstoffs betrug.

§. 32. Die agronomische Bedeutung des Sauerstoffs ergiebt sich einfach aus seiner allgemeinen Verbreitung und aus der chemischen Energie, welcher in dem Erdboden, im Dünger ꝛc. ein vielseitiges Gebiet des Wirkens und des Vorarbeitens für die organische Natur dargeboten ist. Ueber die Zusammensetzung der in Erdgemischen eingeschlossenen Luft hat uns eine Untersuchung von Bousſingault sehr genau belehrt. Es ergab sich, daß, während die freie atmosphärische Luft in 100 Raumtheilen 20,9 Sauerstoff und höchstens 0,04 Kohlensäure enthielt, der Sauerstoffgehalt der Luft in frisch gedüngtem und von Regen durchnäßten, sandigem Boden (aus einer Tiefe von nur 35 Centimeter) auf 10,35 Procent erniedrigt war. Gegenüber dieser bedeutenden Differenz in der Bodenluft gegen die atmosphärische, zeigte sich bei allen nicht ungewöhnlich humusreichen oder frisch gedüngten Bodenarten die Abweichung zwar bei weitem nicht so groß, aber immer doch noch sehr bemerklich; z. B. in einem mit Mohrrüben bestandenen Boden, der im Jahre vorher gedüngt war, enthielt die eingeschlossene Luft 19,5 Procent Sauerstoff und 0,93 Kohlensäure; ferner fast genau damit übereinstimmend die Luft in einem Waldboden mit lehmigem Untergrunde 19,5 Procent Sauerstoff und 0,92 Kohlensäure; selbst der Lehm im Untergrunde desselben Bodens schloß Luft von 19,66 Procent Sauerstoff und 0,79 Kohlensäure ein. Der Sauerstoffgehalt der Luft in einem Spargelbeete war vor der Beimischung von Dünger 19,41, der Kohlensäuregehalt 0,85, nach dem Untergraben von Dünger und nach mehrtägigem Regen der Sauerstoffgehalt 18,8, der Kohlensäuregehalt 1,54. Die Summe der Sauerstoff- und Kohlensäureprocente betrug bei allen diesen Versuchen weniger als 20,9, d. i. die Procentzahl des normalen Sauerstoffgehaltes der atmosphärischen Luft; woraus zu folgern ist, daß, wenn der atmosphärische Sauerstoff im Boden zur Oxydation von humosen Substanzen verwendet wird, an der Oxydation

dieſer Stoffe ſich nicht ausſchließlich der Kohlenſtoffgehalt derſelben betheiligt. In den tiefen Erdſchichten ſehen wir den Sauerſtoff immer mehr verſchwinden, nicht etwa weil hier die ihn conſumirenden Oxydationsproceſſe weiter greifend wären, ſondern einfach wegen des verminderten Austauſches der Gaſe gegen die atmoſphäriſche Luft.

Unter den Bodenbeſtandtheilen ſind es immer zunächſt die organiſchen Reſte der Stoppeln, abgeſtorbenen Wurzeln, mikroskopiſchen Organismen und des Düngers, auf welche ſich die chemiſche Thätigkeit des Sauerſtoffs richtet, und welche den überwiegend größten Theil desſelben in Anſpruch nehmen.

Sie unterliegen dieſem Oxydationsproceſſe nach und nach vollſtändig, d. h. ihr Kohlenſtoff verwandelt ſich in Kohlenſäure, der Waſſerſtoff in Waſſer, der Stickſtoff nimmt die Verbindungsform theils von Ammoniak, theils von Salpeterſäure an oder wird auch im freien Zuſtande abgeſchieden. Je nachdem nun die Oxydationsbedingungen in dem Verhältniß zu dem Hinzukommen neuen organiſcheu Oxydationsmaterials geſteigert oder gehemmt ſind, wird ſich die vorhandene Menge der humoſen Beſtandtheile des Bodens vermindern oder vermehren, oder es tritt wenigſtens annähernd ein Gleichgewichtszuſtand ein. Letzteres iſt der gewöhnliche Fall bei regelmäßig fortgeſetzter Bodencultur, und es zeigt ſich dann das Niveau des Gleichgewichtszuſtandes, die conſtante Menge humoſer Stoffe, hauptſächlich durch die Natur der prävalirenden unorganiſchen Bodengemengtheile bedingt; je mehr dieſe den ſandigen Charakter haben, um ſo geringer ſind die conſtanten Humusprocente und umgekehrt. Bei Bodenarten von bindiger Beſchaffenheit werden wir nicht leicht in den Fall kommen, darauf bedacht zu ſein, daß der Oxydationsproceß verlangſamt werde; hier erweiſen ſich vielmehr alle Mittel der beſchleunigten Verweſung fördernd für die Hervorrufung geſteigerter Fruchtbarkeit. In einem ſolchen Boden wird die Verweſung hauptſächlich gefördert durch häufiges Lockern, welches der Luft das Eindringen in denſelben geſtattet. Dagegen iſt es wohl denkbar und durch die landwirthſchaftliche Erfahrung erwieſen, daß der leichte Boden durch unvorſichtige Behandlung zum Herde einer die Bedingungen möglichſter Productionsfähigkeit überſchreitenden Oxydation werde, daß er ſogar unter Umſtänden zur Sterilität herabſinke.

Die vortheilhaften Wirkungen der auf Oxydation beruhenden Verweſung des Humus erklären wir uns einmal aus der directen Beziehung der Oxydationsproducte zur pflanzlichen Ernährung, ſodann aus der Vorbeugung fehlerhafter Zerſetzungsproceſſe und endlich daraus, daß mit der Verweſung organiſcher Subſtanzen auch die von denſelben gebundenen unorganiſchen pflanzlichen Nahrungsſtoffe und der Stickſtoff aufgeſchloſſen werden. Unter den Oxydationsproducten des Humus kommt hauptſächlich in Betracht die in dieſer Beziehung ſchon wiederholt erwähnte Kohlenſäure, welche, durch die Wurzeln der Pflanze zugeführt, den aus der Luft aufgenommenen Antheil ergänzt und ſo die auf der Aſſimilation dieſes Gaſes beruhende Ernährung der Pflanze unterſtützt, außerdem aber auch im Boden ſelbſt vielfach vor-

bereitend auf die dem pflanzlichen Leben dienenden Stoffumwandlungen wirkt. Da uns die Art der Betheiligung der im Wasser löslichen Humusstoffe an der Pflanzenernährung noch so gut wie unbekannt ist, so können wir auch keine hinreichend begründete Ansicht darüber haben, ob bei der Oxydation der organischen Reste im Boden humusartige lösliche Zersetzungsproducte derselben sich bilden, welche der Pflanze für deren Ernährungsbedürfniß dienen, wenn auch nur sofern sie etwa die Aufschließung unorganischer Nahrungsstoffe vermitteln helfen. Was die durch Einwirkung des Sauerstoffs auf die verweslichen Bodenbestandtheile bedingte Vorbeugung fehlerhafter Zersetzungsprocesse betrifft, so werden wir darüber, aber allerdings ohne es bis jetzt chemisch genauer erklären zu können, durch die vielen vorliegenden Erfahrungen an den zu Düngungszwecken dienenden Moderarten, bei deren Bildung der Luftzutritt ausgeschlossen oder wenigstens beschränkt war, ebenso durch die sterile Beschaffenheit, welche Ackererden durch stagnirende Nässe erhalten, hinreichend belehrt. Es wird allgemein angenommen, daß der von Wasser bedeckte, also der Lufteinwirkung entzogen gewesene Moder erst längere Zeit der Luft ausgesetzt sein müsse, ehe er aufs Feld gebracht werden dürfe, wenn man nicht Gefahr laufen wolle, den Acker, anstatt zu düngen, unfruchtbar zu machen. Wenn auch diese Annahme sich häufig als unbegründet erweist, so ist sie doch im Allgemeinen gerechtfertigt, und unbedingt einem Jeden, der eine so kostspielige Melioration unternehmen will, anzurathen, sich bei einem Agriculturchemiker deshalb Rath zu erholen. Der auf schädliche Moderarten und durch Nässe verdorbene Ackererden angewandte Begriff der Säure ist nicht immer zutreffend. In einzelnen, vielleicht sogar häufigen Fällen findet die schädliche Wirkung des namentlich durch stagnirende Nässe des Bodens bedingten Luftabschlusses ihren Erklärungsgrund in einem Fäulnißfermentationsprocesse, welcher, auf die Pflanzenwurzeln übertragen, diese tödtet und die ganze Pflanze krankhaft afficirt. Das Verhindern eines solchen Processes gehört zu den sehr wichtigen Rücksichten, welche man bei der Behandlung und Verwendung vieler Düngerarten zu beachten hat. — Die humosen Gemengtheile des Bodens, der Moderarten und des thierischen Düngers enthalten außer den eigentlichen Elementarbestandtheilen der reinen Humussubstanzen (Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff) auch mehr oder weniger die übrigen zur Pflanzenernährung erforderlichen Stoffe in theils mechanisch, theils chemisch gebundenem Zustande, so daß diese Stoffe nur unvollkommen durch Wasser daraus extrahirt oder von den Pflanzenwurzeln herausgesogen werden können. Sie bewähren daher ihre düngende Kraft nur insofern, als sie selbst durch Verwesung allmälig zerstört und so die von ihnen gebunden gewesenen Stoffe nach und nach in Freiheit gesetzt werden. Am leichtesten läßt sich jener latente Zustand nachweisen am Stickstoff, für welchen u. a. die Steinkohlen ein Beispiel seines extremsten Gebundenseins darbieten: da sie selbst nicht mehr verweslich sind, so ist auch der Stickstoff in ihnen völlig bedeutungslos für Pflanzen, deren Standort pulverisirte Steinkohlenmasse beigemengt enthält. Aehnlich indifferent verhalten sich

häufig torfige Erden, zumal wenn sie durch starke Austrocknung in einen so verhärteten Zustand übergegangen sind, daß sie kaum noch gehörig von Wasser durchweicht werden können. Sollen sie Düngungsmaterial werden, so dürfen sie nicht ausgetrocknet gewesen sein, und es bedarf der Beihülfe sehr energischer Mittel, um sie verweslich zu machen.

Ebenso wie die Uebertragung des Sauerstoffs auf oxydirbare Körper überhaupt durch Wärme, durch Mitwirkung anderer Substanzen und durch die mechanische Beschaffenheit des zu oxydirenden Stoffes vermittelt und befördert wird, so kommen diese Hülfen auch für die Hervorrufung und Beförderung des Verwesungsprocesses im Boden und Dünger in Betracht. Was die Wärme in dieser Beziehung leistet, zeigt sich, wenn wir Vergleichungen der Bodenverhältnisse in verschiedenen Jahreszeiten, in verschiedenen Klimaten und verschiedenen örtlichen Lagen oder unter sonstigen die Wärme normirenden Bedingungen anstellen. Unter sonst gleichen Umständen sehen wir die Humusmenge mit der Zunahme der Wärme sich mindern, mit der Temperaturabnahme sich conserviren. Da der lockere Boden zugleich der wärmere ist, so erklärt sich das raschere Verzehrtwerden des Düngers in ihm nicht nur aus dem begünstigteren Luftzutritte, sondern auch aus der größeren Wärmewirkung. Soll in Composthaufen oder zusammengehäuften Modererden der Verwesungsproceß eingeleitet werden, und kommt ihm nicht eine freiwillig eintretende Erwärmung zu Hülfe, so leistet künstliche Wärme (ein zu diesem Zwecke noch viel zu selten angewandtes Mittel) vorzügliche Dienste. Ist sie erst entwickelt, so läßt sie sich auf dem nöthigen Niveau leicht durch Erfüllung der sonstigen, den Verwesungsproceß fördernden Bedingungen erhalten. — Sofern wir zu letzterem die Mitwirkung anderer, an der Oxydation selbst nicht mit betheiligter Substanzen rechnen, ist besonders der Kalk als ein solches Beförderungsmittel der Verwesung zu nennen. Eine ähnliche Bedeutung dürfte vielleicht dem Eisenoxyd beigelegt werden. — Die mechanische Beschaffenheit des Verwesungsmaterials kommt als Bedingniß des beschleunigten oder verlangsamten Oxydationsprocesses in ähnlicher Weise in Betracht wie für den Verbrennungsproceß die Form und Schichtung des Brennmaterials. Im Allgemeinen läßt sich annehmen, daß mit dem Grade der feinen Zertheilung, sofern sie der Lockerheit, also dem Luftzutritte, keinen Eintrag thut, die Geneigtheit zur Oxydation wächst. — Zu den Hemmnissen des Verwesungsprocesses gehören, außer den bereits angedeuteten, die Verminderung des relativen Sauerstoffgehaltes der im Boden befindlichen Luft und noch mehr das Beigemischtsein von bereits gebildeter Kohlensäure, also Bedingungen, wie sie sich in den tieferen Bodenschichten finden; ferner die Gegenwart unverweslicher oder schwerverweslicher Stoffe, z. B. bei Modererden die Wachsharze in inniger Mengung mit der an und für sich leichter oxydirbaren Substanz.

§. 33. Die agronomische Bedeutung des Sauerstoffs ist nicht nur in der durch ihn bedingten Verwesung der organischen Gemengtheile des Bodens, sondern ebenso auch in seiner Beziehung zu den unorganischen Bodenbestandtheilen und zum Stickstoff zu suchen. Unter

den unorganischen Bodenbestandtheilen ist es hauptsächlich das Eisen, welches die Einwirkung des Sauerstoffs erfährt, und dadurch auch anderweitige Stoffmetamorphosen veranlaßt. Auflösliche Eisensalze wirken im Allgemeinen wie Gifte auf die Pflanzen; letztere vertragen nur diejenigen höchst geringen Mengen derselben, welche in dem Wasserauszuge eines fruchtbaren Bodens kaum durch Reagentien nachzuweisen sind. Eisenoxyd aber gehört zu den gewöhnlichen Bodenbestandtheilen, mehr als 1 Procent derselben ausmachend, und meistens zum großen Theile in derjenigen Modification oder Verbindungsform, wodurch es sowohl in Säuren löslich als geneigt ist, unter dem Einflusse von Fäulnißprocessen partiell reducirt, d. h. in Eisenoxydul verwandelt zu werden. Letzteres ist eine weit stärkere Basis als das Eisenoxyd, und viele seiner Salze sind in Wasser auflöslich, während die Verbindungen von Eisenoxyd mit denselben Säuren entweder unlöslich sind, oder leicht in unlösliche Verbindungsformen übergehen. Die fortdauernde Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs auf den Boden beugt daher der Bildung löslicher Eisensalze vor, und beseitigt dadurch eins der bei mangelnder Lufteinwirkung auf den Boden eintretenden Hindernisse einer gesunden Vegetation. In eine sehr wichtige Beziehung stellt sie sich ferner zu dem allverbreiteten Schwefeleisen, dessen Schwefel dadurch zuletzt zu einem Bestandtheile von Gyps oder einem andern den Pflanzen zuträglichen schwefelsauren Salz wird. — Gehen wir zurück auf den Ursprung der Bodenarten oder überhaupt zu derjenigen Gestaltung der festen Erdrinde, wodurch diese zu einem Träger und Ernährer der Pflanzenwelt geworden ist, so begegnen wir auch hier den Wirkungen des Sauerstoffs als eines der Hauptfactoren zur Umwandlung harten Gesteins in lockere erdige Masse. Wenn es auch nur oxydirbare Verbindungen des Eisens (Schwefelkies, kohlensaures Eisenoxydul und die vielen Mineralien mit einem Gehalte an kieselsaurem Eisenoxydul) in den ursprünglichen Gebirgsarten sein sollten, an denen wir jene vermittelnde Gewalt des Sauerstoffs genau nachzuweisen vermögen; so würden wir darin schon eine überzeugende Bestätigung unserer Ansicht über seinen Antheil an der Lösung jener großen Aufgabe finden und zugleich die Ueberzeugung hegen dürfen, daß der Sauerstoff in gleicher Weise bei der noch immer fortgesetzten Verwitterung der Gebirge und ihrer noch nicht zu Staub zerfallenen Trümmer in den bereits gebildeten Bodenarten thätig sei.

Eines der wichtigsten Probleme der Agriculturchemie bezieht sich auf die Nachweisung des Ursprungs der an der Erdoberfläche vorhandenen Stickstoffverbindungen. Die durch Oxydation bewirkte Umgestaltung des in dem Boden enthaltenen und theils aus der Atmosphäre, theils durch den Dünger in denselben gelangenden Ammoniak zu Salpetersäure ist eine längst bekannte Thatsache, zu deren näherer Besprechung das Studium dieser Verbindungen uns Veranlassung geben wird. Es sei hier nur erwähnt, daß jene Umgestaltung zu den agronomisch höchst bedeutungsvollen Vorgängen gehört. Außerdem drängt sich uns hierbei noch die weitere Frage auf: ob nicht ähnlich wie gleichzeitig mit der Ozonisirung des atmosphärischen Sauerstoffs durch den elektrischen Funken ein, wenn

auch nur jedesmal kleiner Theil dieses Sauerstoffs befähigt wird, mit Stickstoff sich zu Salpetersäure zu verbinden, auch im fruchtbaren Boden Ozonisationsbedingungen obwalten mögen, in deren Gefolge eine Neubildung von Salpetersäure auf Kosten des atmosphärischen Stickstoffs stattfände. Versuche, welche zur Bejahung dieser beim Stickstoff noch weiter zu besprechenden Frage führen, würden von unberechenbarem Werthe sein.

Der Wasserstoff.

Zeichen: H, Atomgewicht = 1.

§. 34. Nachdem schon früher das Auftreten einer brennbaren Luft beim Auflösen von Eisen und einigen andern Metallen in Säuren beobachtet war, stellte Cavendisch über diesen als eine eigenthümliche Luftart erkannten Stoff zuerst Untersuchungen an, und gewann 1781 die Ueberzeugung, daß das Verbrennungsproduct dieses Gases Wasser sei, erkannte auch annähernd richtig, wie viel atmosphärische Luft dazu gehört, ein bestimmtes Volum des Gases zu verbrennen.

In reiner und isolirter Gestalt kommt der Wasserstoff nirgends in der Natur vor, bildet sich auch bei Naturprocessen nur selten und in sparsamer Weise, z. B. bei der Fäulniß, im Darmkanal der Thiere, in schlammauswerfenden Vulkanen, und zwar alsdann immer gemengt mit anderen Gasen. Gasförmige Verbindungen des Wasserstoffs mit Kohlenstoff dagegen bilden sich häufig bei Fäulnißvorgängen.

Von den auf der Erdoberfläche verbreiteten chemischen Verbindungen des Wasserstoffs sind vor allen zu nennen das Wasser und die organischen Stoffe, außerdem Ammoniak, Salzsäure u. s. w.

Wir gewinnen den Wasserstoff stets durch Abscheidung aus dem Wasser, welches aus 2 Atomen Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff besteht, auf 16 Gewichtstheile Sauerstoff also 2 Gewichtstheile Wasserstoff enthält. Die reinste Form der Zersetzung des Wassers in seine beiden Bestandtheile haben wir in dem elektrolytischen Proceß: an dem einen der in Wasser geleiteten Poldrähte der galvanischen Säule, und zwar an dem negativen, entwickelt sich Wasserstoffgas, an dem positiven Sauerstoffgas.

Verschiedene Körper, besonders einige Metalle haben ein sehr großes Bestreben, sich mit dem Sauerstoff zu vereinigen, so daß sie denselben sauerstoffhaltigen Körpern entziehen, wenn sie mit diesen zusammenkommen. Das in der Pottasche enthaltene Metall Kalium und ebenso das Metall des Kochsalzes, Natrium, zeichnen sich hierin besonders aus. Bringen wir diese Metalle in Berührung mit Wasser, so zersetzen sie dasselbe, indem das betreffende Metall sich mit dem Sauerstoff zu einem Oxyd verbindet und der Wasserstoff frei wird. Die Art der Einwirkung ist dabei eine so heftige, daß der Vorgang sich nicht verfolgen läßt, wenn derselbe nicht auf geeignete Weise verlangsamt wird. Zu dem Zwecke

den unorganischen Bodenbestandtheilen ist es hauptsächlich das Eisen, welches die Einwirkung des Sauerstoffs erfährt, und dadurch auch anderweitige Stoffmetamorphosen veranlaßt. Auflösliche Eisensalze wirken im Allgemeinen wie Gifte auf die Pflanzen; letztere vertragen nur diejenigen höchst geringen Mengen derselben, welche in dem Wasserauszuge eines fruchtbaren Bodens kaum durch Reagentien nachzuweisen sind. Eisenoxyd aber gehört zu den gewöhnlichen Bodenbestandtheilen, mehr als 1 Procent derselben ausmachend, und meistens zum großen Theile in derjenigen Modification oder Verbindungsform, wodurch es sowohl in Säuren löslich als geneigt ist, unter dem Einflusse von Fäulnißprocessen partiell reducirt, d. h. in Eisenoxydul verwandelt zu werden. Letzteres ist eine weit stärkere Basis als das Eisenoxyd, und viele seiner Salze sind in Wasser auflöslich, während die Verbindungen von Eisenoxyd mit denselben Säuren entweder unlöslich sind, oder leicht in unlösliche Verbindungsformen übergehen. Die fortdauernde Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs auf den Boden beugt daher der Bildung löslicher Eisensalze vor, und beseitigt dadurch eins der bei mangelnder Lufteinwirkung auf den Boden eintretenden Hinderniſse einer gesunden Vegetation. In eine sehr wichtige Beziehung stellt sie sich ferner zu dem allverbreiteten Schwefeleisen, dessen Schwefel dadurch zuletzt zu einem Bestandtheile von Gyps oder einem andern den Pflanzen zuträglichen schwefelsauren Salz wird. — Gehen wir zurück auf den Ursprung der Bodenarten oder überhaupt zu derjenigen Gestaltung der festen Erdrinde, wodurch diese zu einem Träger und Ernährer der Pflanzenwelt geworden ist, so begegnen wir auch hier den Wirkungen des Sauerstoffs als eines der Hauptfactoren zur Umwandlung harten Gesteins in lockere erdige Masse. Wenn es auch nur oxydirbare Verbindungen des Eisens (Schwefelkies, kohlensaures Eisenoxydul und die vielen Mineralien mit einem Gehalte an kieselsaurem Eisenoxydul) in den ursprünglichen Gebirgsarten sein sollten, an denen wir jene vermittelnde Gewalt des Sauerstoffs genau nachzuweisen vermögen; so würden wir darin schon eine überzeugende Bestätigung unserer Ansicht über seinen Antheil an der Lösung jener großen Aufgabe finden und zugleich die Ueberzeugung hegen dürfen, daß der Sauerstoff in gleicher Weise bei der noch immer fortgesetzten Verwitterung der Gebirge und ihrer noch nicht zu Staub zerfallenen Trümmer in den bereits gebildeten Bodenarten thätig sei.

Eines der wichtigsten Probleme der Agriculturchemie bezieht sich auf die Nachweisung des Ursprungs der an der Erdoberfläche vorhandenen Stickstoffverbindungen. Die durch Oxydation bewirkte Umgestaltung des in dem Boden enthaltenen und theils aus der Atmosphäre, theils durch den Dünger in denselben gelangenden Ammoniak zu Salpetersäure ist eine längst bekannte Thatsache, zu deren näherer Besprechung das Studium dieser Verbindungen uns Veranlassung geben wird. Es sei hier nur erwähnt, daß jene Umgestaltung zu den agronomisch höchst bedeutungsvollen Vorgängen gehört. Außerdem drängt sich uns hierbei noch die weitere Frage auf: ob nicht ähnlich wie gleichzeitig mit der Ozonisirung des atmosphärischen Sauerstoffs durch den elektrischen Funken ein, wenn

auch nur jedesmal kleiner Theil dieſes Sauerſtoffs befähigt wird, mit Stickſtoff ſich zu Salpeterſäure zu verbinden, auch im fruchtbaren Boden Ozoniſationsbedingungen obwalten mögen, in deren Gefolge eine Neubildung von Salpeterſäure auf Koſten des atmoſphäriſchen Stickſtoffs ſtattfände. Verſuche, welche zur Bejahung dieſer beim Stickſtoff noch weiter zu beſprechenden Frage führen, würden von unberechenbarem Werthe ſein.

Der Waſſerſtoff.

Zeichen: H, Atomgewicht = 1.

§. 34. Nachdem ſchon früher das Auftreten einer brennbaren Luft beim Auflöſen von Eiſen und einigen andern Metallen in Säuren beobachtet war, ſtellte Cavendiſch über dieſen als eine eigenthümliche Luftart erkannten Stoff zuerſt Unterſuchungen an, und gewann 1781 die Ueberzeugung, daß das Verbrennungsproduct dieſes Gaſes Waſſer ſei, erkannte auch annähernd richtig, wie viel atmoſphäriſche Luft dazu gehört, ein beſtimmtes Volum des Gaſes zu verbrennen.

In reiner und iſolirter Geſtalt kommt der Waſſerſtoff nirgends in der Natur vor, bildet ſich auch bei Naturproceſſen nur ſelten und in ſparſamer Weiſe, z. B. bei der Fäulniß, im Darmkanal der Thiere, in ſchlammauswerfenden Vulkanen, und zwar alsdann immer gemengt mit anderen Gaſen. Gasförmige Verbindungen des Waſſerſtoffs mit Kohlenſtoff dagegen bilden ſich häufig bei Fäulnißvorgängen.

Von den auf der Erdoberfläche verbreiteten chemiſchen Verbindungen des Waſſerſtoffs ſind vor allen zu nennen das Waſſer und die organiſchen Stoffe, außerdem Ammoniak, Salzſäure u. ſ. w.

Wir gewinnen den Waſſerſtoff ſtets durch Abſcheidung aus dem Waſſer, welches aus 2 Atomen Waſſerſtoff und 1 Atom Sauerſtoff beſteht, auf 16 Gewichtstheile Sauerſtoff alſo 2 Gewichtstheile Waſſerſtoff enthält. Die reinſte Form der Zerſetzung des Waſſers in ſeine beiden Beſtandtheile haben wir in dem elektrolytiſchen Proceß: an dem einen der in Waſſer geleiteten Poldrähte der galvaniſchen Säule, und zwar an dem negativen, entwickelt ſich Waſſerſtoffgas, an dem poſitiven Sauerſtoffgas.

Verſchiedene Körper, beſonders einige Metalle haben ein ſehr großes Beſtreben, ſich mit dem Sauerſtoff zu vereinigen, ſo daß ſie denſelben ſauerſtoffhaltigen Körpern entziehen, wenn ſie mit dieſen zuſammenkommen. Das in der Pottaſche enthaltene Metall Kalium und ebenſo das Metall des Kochſalzes, Natrium, zeichnen ſich hierin beſonders aus. Bringen wir dieſe Metalle in Berührung mit Waſſer, ſo zerſetzen ſie daſſelbe, indem das betreffende Metall ſich mit dem Sauerſtoff zu einem Oxyd verbindet und der Waſſerſtoff frei wird. Die Art der Einwirkung iſt dabei eine ſo heftige, daß der Vorgang ſich nicht verfolgen läßt, wenn derſelbe nicht auf geeignete Weiſe verlangſamt wird. Zu dem Zwecke

schmilzt man eines der genannten Metalle mit Quecksilber zusammen. Das auf diese Weise erhaltene Amalgam (so nennt man nämlich ein Quecksilberhaltiges Metallgemisch) legt man auf den Boden einer mit Wasser gefüllten Glasschale, und stürzt über dasselbe ein mit Wasser gefülltes, mit der Mündung nach unten gekehrtes cylindrisches Glasgefäß. Sobald das Amalgam mit dem Wasser in Berührung kommt, entwickeln sich von seiner Oberfläche Luftblasen, die in dem Glascylinder emporsteigen und das Wasser daraus verdrängen. Diese Luft ist der aus dem Wasser frei gewordene Wasserstoff, Wasserstoffgas, denn die gasförmige Beschaffenheit ist dem Wasserstoff im freien Zustande eben so eigenthümlich, wie dem Sauerstoff. Wenn die Gasentwickelung aufgehört hat, liegt an der Stelle des Amalgams reines Quecksilber. Das damit verbunden gewesene Metall hat sich mit Sauerstoff vereinigt und im Wasser aufgelöst. 16 Theile Sauerstoff, die im Wasser mit 2 Theilen Wasserstoff verbunden waren, haben sich jetzt mit 46 Theilen Natrium (bei Anwendung dieses Metalls) vereinigt und statt dessen sind 2 Theile Wasserstoffgas in Freiheit gesetzt.

Das Eisen ist bei gewöhnlicher Temperatur nicht im Stande, das Wasser zu zersetzen, wohl aber in der Glühhitze. Leitet man daher Wasserdämpfe durch ein glühendes und mit Eisendraht oder Eisendrehspähnen angefülltes eisernes Rohr, so daß die Wasserdämpfe bei ihrem Durchstreichen durch das Rohr eine hinreichend große Eisenoberfläche berühren, so oxydirt sich das Eisen auf Kosten des Sauerstoffs der Wasserdämpfe, und der Wasserstoff wird frei; er entweicht gasförmig aus dem andern Ende des Rohrs. Die Oxydationsstufe des Eisens, welche sich dabei bildet, stimmt in der Zusammensetzung mit dem Magneteisenstein überein, $Fe_3\ O_4$, und kann angesehen werden als eine Verbindung von Eisenoxyd mit Eisenoxydul, $Fe\ O + Fe_2\ O_3$, der Vorgang entspricht dem Ausdruck: $3\ Fe + 4\ H_2\ O = Fe_3\ O_4 + 8\ H$. — Auch Kohle verhält sich in der Glühhitze ähnlich dem Eisen; daher eine bedeutende Feuersbrunst durch Wasser nicht gelöscht, sondern noch vermehrt wird, da die brennenden Holzmassen in dem Sauerstoff des Wassers Nahrung zum Brennen finden und der freiwerdende Wasserstoff des Wassers auf Kosten des Sauerstoffs der Luft verzehrt wird und so die Flamme vergrößert. Die Anwendung des Wassers gewährt ein Mittel, um aus nicht flammenden kohlereichen Brennmaterialien ein Flammenfeuer zu erhalten.

Die bequemste und wohlfeilste Art der Darstellung des Wasserstoffgases beruht darauf, daß einige Metalle, wenn sie mit wasserhaltigen Säuren zusammenkommen, chemische Umsetzungen veranlassen, und zwar in der Weise, daß der Wasserstoff ausgetrieben wird und das Metall an seine Stelle tritt. Bringen wir z. B. Schwefelsäure ($S\ O_4\ H_2$) mit Zink (Zn) in Berührung, so tritt ein Atom des zweiwerthigen Elementes Zink an die Stelle der beiden Wasserstoffatome der Schwefelsäure, welche dadurch in Freiheit gesetzt werden. Der Proceß verläuft nach folgender Gleichung:

$$S\ O_4\ H_2 + Zn = S\ O_4\ Zn + 2\ H.$$

Die entstandene Verbindung von Zink mit Schwefelsäure bezeichnen wir als schwefelsaures Zink (Zinkvitriol). Wendet man statt des Zinks Eisen an, so bildet sich auf ganz dieselbe Weise schwefelsaures Eisenoxydul (Eisenvitriol).

Aus den bekannten Aequivalentgewichten läßt sich nun leicht berechnen (vorausgesetzt natürlich, daß die angewandten Stoffe rein sind), wie groß die Ausbeute an Wasserstoff sein wird. Aus 65,2 Gewichtstheilen Zink, resp. 56 Eisen und 98 Schwefelsäure können wir 2 Gewichtstheile Wasserstoff erhalten.

Wird Zink oder Aluminium (das in der Thonerde enthaltene Metall) mit Kali- oder Natronlauge gekocht, so wird ebenfalls Wasserstoffgas frei.

Das auf die gewöhnliche Weise erhaltene Wasserstoffgas ist verunreinigt durch Verbindungen desselben mit Schwefel, Kohle, Phosphor, Arsenik ꝛc., welche Stoffe dem Zink, resp. Eisen beigemischt waren, oder von der Schwefelsäure, wenn diese unrein war, herrühren können. Um die Eigenschaften des reinen Wasserstoffs zu studiren, genügt es in den meisten Fällen, das aus unreinen Materialien dargestellte Gas durch Flaschen oder U-förmige Röhren hindurchgehen zu lassen, welche mit Sägespähnen gefüllt sind, die wieder mit einem Gemische von Kalk und Eisenvitriol befeuchtet sind. Bedarf man nur kleiner Mengen eines möglichst reinen Wasserstoffgases, wie es z. B. zu eudiometrischen Versuchen benutzt werden muß, so bereitet man es mittelst Natriumamalgam auf die oben angegebene Weise. Darf das Wasserstoffgas stark verunreinigt sein, so verschafft man es sich in großem Maßstabe am wohlfeilsten dadurch, daß man ähnlich wie bei der Darstellung von Leuchtgas verfährt, also Steinkohlen oder andere organische Stoffe der trockenen Destillation unterwirft, aber zugleich dafür sorgt, daß die hierbei sich entwickelnden Gase und Dämpfe, ehe sie in die Ableitungsröhren und Condensationsräume gelangen, einem möglichst hohen Hitzegrade ausgesetzt werden. Die gasförmigen Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff erleiden hierbei eine solche Zersetzung, daß sie Kohle absetzen, und nach Maßgabe der gesteigerten Hitze immer kohlenstoffärmer werden.

Eigenschaften des Wasserstoffgases.

§. 35. Das Wasserstoffgas gehört ebenso wie das Sauerstoffgas zu den permanenten (incoërciblen) Gasarten, zu denen also, die weder durch niedere Temperaturgrade, noch durch starken Druck bis jetzt in eine andere Aggregatform haben gebracht werden können. Vielleicht würde der Wasserstoff, wenn er flüssige oder feste Form anzunehmen vermöchte, die Eigenschaften eines Metalles darbieten. — Es ist farb- geruch- und geschmacklos. Der gewöhnliche unangenehme Geruch beurkundet stets die Gegenwart anderer Gase. — Ausgezeichnet ist das geringe specifische Gewicht des Wasserstoffgases, in welcher Beziehung es

alle andern Stoffe übertrifft; dasselbe beträgt 0,0693. Das Sauerstoffgas ist also 16, die atmosphärische Luft $14^1/_2$ Mal so schwer. 1 Liter wiegt bei 0° und 760 Millimeter Barometerstand 0,089578 Gramm. Da ein Liter Wasser 1000 Gramm wiegt, so ist also das Gewicht des Wassers 11160 Mal so groß als dasjenige eines gleichen Volums Wasserstoffgas von 0° und bei mittlerem Barometerstand. Das geringe specifische Gewicht erkennt man leicht daran, daß das Gas aus einem mit der Oeffnung nach oben gekehrten cylindrischen Gefäße schnell entweicht, während es in einem nach unten geöffneten ziemlich lange verweilt; ebenso steigen mit diesem Gas gefüllte Seifenblasen oder kleine Luftballons rasch empor. — Die specifische Wärme des Wasserstoffs ist bei constantem Druck (die des Wassers = 1 gesetzt) für gleiche Gewichte = 3,4046; bei constantem Volumen und variablem Druck 2,391. — Das Lichtbrechungsvermögen, dasjenige der atmosphärischen Luft = 1 gesetzt, ist = 0,470. — Wasser löst bei + 15°, 5 C. 0,0197 Raumtheile, Alkohol bei derselben Temperatur 0,067 Raumtheile des Gases auf.

§. 36. Die zunächst wichtigste chemische Eigenschaft des Wasserstoffs liegt in seinem Verhalten zum Sauerstoff begründet. Er ist höchst brennbar und verbrennt in der atmosphärischen Luft mit schwachgelblicher Flamme. Lassen wir in ein geräumiges, mit Wasserstoffgas gefülltes Gefäß Sauerstoff einströmen, so erhalten wir nach dem Anzünden ganz ähnlich eine Flamme, als wenn wir umgekehrt Wasserstoff in Sauerstoffgas oder in atmosphärische Luft ausströmen lassen. Dieser Versuch erscheint als eine Verbrennung von Sauerstoff in Wasserstoff, läßt aber im Grunde nur erkennen, daß eine Verbrennung nur da erfolgt, wo die beiden Gase zusammentreten.

Das Verbrennungsproduct des Wasserstoffs ist Wasser. Eine über die Wasserstoffflamme gestürzte kalte Glasglocke beschlägt inwendig; wird für fortdauernde Abkühlung gesorgt, so lassen sich auf diese Weise beliebige Quantitäten künstlichen Wassers darstellen, welches von anderweitigem reinem Wasser nicht verschieden ist.

Die Wärme, welche durch Verbrennung von Wasserstoff entwickelt wird, kann, wenn dazu reines Sauerstoffgas dient, zur Hervorbringung sehr hoher Hitzegrade benutzt werden. Es werden zu diesem Zwecke beide Gase aus getrennten Gasometern durch Röhren in eine gemeinschaftliche Mündung zusammengeleitet, und zwar am zweckmäßigsten so, daß das Sauerstoffgas mitten durch die Wasserstoffflamme hindurchgeht. Kieselerde und Thonerde schmelzen vor dieser Flamme, Platin wird verflüchtigt. Die Spitze der Flamme gegen einen Kalkcylinder geleitet, erzeugt das bekannte Hydrooxygengaslicht, von dem man eine mehrseitige Anwendung gemacht hat, u. A. zur Beleuchtung der Bilder in dem danach benannten Mikroskope, überhaupt da wo es auf sehr intensive Beleuchtung ankommt.

§. 37. Wenn 8 Gewichtstheile Sauerstoff sich mit 1 Gewichtstheil Wasserstoff verbinden, das specifische Gewicht des Sauerstoffs aber genau das 16fache von demjenigen des Wasserstoffs beträgt, so geht daraus

zugleich hervor, daß beide Gase sich nach dem Volumverhältniß von genau 2 Raumtheilen Wasserstoff und 1 Raumtheil Sauerstoff vereinigen müssen. Diese wichtige Thatsache ist zuerst von Alexander v. Humboldt und Gay-Lussac beobachtet, und hat bei allen späteren Versuchen ihre vollste Bestätigung gefunden. Sie hat zu dem bald darauf entdeckten allgemeinen Gesetze geführt, daß überhaupt alle Gase sich unter einander nach einfachen Volumverhältnissen verbinden; ferner, daß das Volum des Productes der Vereinigung der beiden Gase, wenn es selbst gasförmig ist, zu dem Volum der getrennten Gase gleichfalls in einem einfachen Verhältniß steht. Das einfachste Verhältniß ist dasjenige, wo gleiche Maße zweier Gase zusammentreten und die daraus hervorgehende Verbindung denselben Raum einnimmt, wie die Gase vor ihrer Vereinigung. Dies ist z. B. der Fall bei der Bildung von Salzsäuregas aus Chlor und Wasserstoff, desgleichen des Stickstoffoxydgases aus Stickstoff und Sauerstoff. — In den meisten Fällen jedoch findet eine Verdichtung statt und zwar in der Weise, daß gleiche Raumtheile zweier Gase auf die Hälfte verdichtet werden, oder daß, wie dies z. B. beim Ammoniak der Fall ist, 1 Raumtheil des einen und 3 des andern Gases sich zu einer Verbindung vereinigen, die zwei Raumtheile einnimmt u. s. w. — Der Wasserdampf füllt denselben Raum, welchen der darin enthaltene Wasserstoff im freien Zustande einnehmen würde; bei der Vereinigung von 2 Maß Wasserstoffgas mit 1 Maß Sauerstoffgas findet daher eine Verdichtung dieser 3 Volumina der freien Elemente zu 2 Raumtheilen der Verbindung (sofern diese gasförmig gedacht ist) statt. — Eine weitere Verfolgung dieser theoretisch sehr wichtigen Verhältnisse würde für unsern Zweck zu weit führen; es sei nur noch bemerkt, daß dieselben ganz besonders Veranlassung gegeben haben, den Unterschied von Atom und Molekül und ebenso den von Atomgewicht und Molekulargewicht festzustellen.

§. 38. Der Verbrennungsproceß eines entzündeten Gemenges beider Gase setzt sich von der Entzündungsstelle durch die ganze Masse unübersehbar rasch fort. Die dabei erzeugte Hitze, welche sich zu 8061° C. oder 10575° C. berechnet, je nachdem die Verbrennungsproducte sich frei ausdehnen können, oder fest eingeschlossen bleiben, macht das entstandene Wasser nicht nur gasförmig, sondern dehnt es zugleich in diesem gasförmigen Zustande um so viel aus, daß es momentan einen 126,5 mal so großen Raum einnimmt, als seine gasförmigen Bestandtheile vor der Vereinigung. Diese ausdehnende oder Spannkraft kann als bewegende Kraft wirken und diese insbesondere sich als eine zertrümmernde kund geben, wenn ihr die das Gasgemenge sperrenden Wandungen nicht widerstehen. Der Knall, der mit einer solchen Explosion verbunden ist, entsteht durch die rasche Ausdehnung und die darauf folgende plötzliche Condensation des Wassergases. Er ist daher um so stärker, je mehr das Gas Gelegenheit hatte, sich auszudehnen, wie es bei unvollkommener Absperrung oder bei der Zertrümmerung der sperrenden Wände der Fall ist. Am stärksten ist er natürlich unter sonst gleichen Umständen bei der, der Wasserbildung genau entsprechenden Mengung der beiden

Gase. Ein solches Gasgemenge heißt daher Knallgas. — Auch atmosphärische Luft erzeugt mit Wasserstoff Detonationen; sie sind am stärksten, wenn auf 100 Raumtheile atmosphärischer Luft 42, d. i. doppelt so viel als dem Sauerstoffgehalte der Luft entspricht, Raumtheile Wasserstoffgas kommen. Daß sie der Wirkung reinen Knallgases weit nachstehen, hat seinen Grund theilweise darin, daß der beigemengte Stickstoff einen großen Theil der erzeugten Wärme in Anspruch nimmt.

Die Untersuchungen, welche über diese Erscheinungen angestellt sind, haben dieselben bisher noch nicht aufgeklärt, und ebenso wenig ist es gelungen den eigentlichen Grund davon zu finden, daß die Entzündung des Knallgases, die wie jede andere Verbrennung durch höhere Temperatur eingeleitet werden muß, durch die Beimengung anderer Gase (in oft nur geringen Mengen) ganz gehindert oder mindestens sehr verlangsamt wird.

Wenn in einem explosiven Gasgemische die Verbrennung an einer Stelle eingeleitet ist, so kann sich dieselbe durch den übrigen Theil des Gemisches nur so weit fortsetzen, als die Verbrennungshitze nicht nach außen hin, etwa an die begrenzenden Wandungen des Gefäßes oder an andere kalte Oberflächen so reichlich abgegeben wird, daß sie bis unterhalb der zur Entzündung des Gasgemenges nöthigen Temperatur sinkt. Ist letzteres der Fall, so wird die Verbrennung, also auch die explosive Wirkung, an der Abkühlungsstelle unterbrochen. Hierauf beruht die zum Schutze gegen die schlagenden Wetter in den Steinkohlengruben von H. Davy construirte Sicherheitslampe. Hat die Luft des Grubenraums so viel Grubengas, CH_4, aufgenommen, daß dasselbe durch die Flamme eines gewöhnlichen Lichtes sich entzünden und die Verbrennung sich sofort nach allen Seiten ausbreiten würde, so bleibt die Verbrennung auf den Raum innerhalb eines Cylinders von hinreichend dichtem Metalldrahtnetze, welcher die Flamme umschließt, beschränkt, so lange das Metall durch sein gutes Wärmeleitungsvermögen noch hinreichend abkühlend auf das heiße Gasgemisch innerhalb des Drahtnetzes wirkt.

Die Entzündung des Wasserstoffgases kann ferner bewirkt werden durch den elektrischen Funken. Sie geschieht auf diese Weise z. B. bei dem noch vor einigen Decennien in Gebrauch gewesenen elektrischen Feuerzeuge. Dasselbe ist so eingerichtet, daß dicht vor der Stelle, wo beim Oeffnen eines Hahnes Wasserstoffgas in die Luft strömt, zwei Metalldrähte einander gegenüber stehen; durch diese schlägt in dem Momente der Oeffnung des Hahnes ein elektrischer Funke über, welcher von dem durch das Niederdrücken des Hahnes zugleich gehobenen Deckel eines Elektrophors kommt und das Gas entzündet. — Dieselbe Wirkung des elektrischen Funkens läßt sich auch benutzen, um ein in einem abgeschlossenen Raume befindliches Knallgasgemenge zu entzünden. Es ist dazu nur nöthig, daß innerhalb des Raumes, also in unmittelbarer Berührung mit dem Gase, die Spitzen zweier, die Wand des Raumes luftdicht durchbohrender Metalldrähte auf Entfernung von etwa 1 bis 2 Millimeter einander gegenüber stehen, die andern Enden der Drähte aber, welche ohne sich zu berühren auf große Entfernung verlängert sein

können, nach außen gehen; bringt man das eine Ende mit der äußeren, das andere mit der inneren Belegung einer geladenen Leidener Flasche in Berührung, so veranlaßt der innerhalb des abgeschlossenen Raumes überspringende elektrische Funke die Entzündung; diese wiederum verursacht, wenn die das Gasgemenge einengenden Wandungen durch die Expansionskraft des Gases, resp. Wasserdampfes, zertrümmert werden, entsprechende Detonation und sonstige explosive Erscheinungen. Zu den diese Erscheinungen veranschaulichenden Experimenten gehört das Zersprengen einer mit Knallgas gefüllten Blase und der Versuch mit der elektrischen Pistole oder Kanone. Geht die durch den elektrischen Funken bewirkte Vereinigung des Sauerstoffs mit dem Wasserstoff in einem von hinreichend starken Wandungen geschlossenen Raum vor sich, so daß diese der Expansionskraft widerstehen, so fällt auch die Ursache des Knalles weg, und es wird nur das Geräusch des elektrischen Funkens gehört.

Als wissenschaftliches Hülfsmittel, nämlich zur Untersuchung von Gasen, hat die Entzündung eines Gemisches von Sauerstoff mit Wasserstoff oder andern brennbaren Gasen durch den elektrischen Funken eine große Bedeutung erlangt. Der dazu dienende Apparat heißt Eudiometer (nach der Etymologie würde das Wort durch „Luftgütemesser" zu übersetzen sein, da man, ehe der constante Sauerstoffgehalt der atmosphärischen Luft bekannt war, die Güte derselben oder ihre Zuträglichkeit für die Gesundheit nach ihrem Sauerstoffgehalte glaubte bemessen zu dürfen). Dasselbe besteht in einem starkwandigen, an dem einen zugeschmolzenen Ende mit zwei eingeschmolzenen Platindrähten versehenen, graduirten Glasrohre. Bringt man in das Eudiometerrohr ein Gemisch von genau 2 Raumtheilen Wasserstoffgas und 1 Raumtheil Sauerstoffgas, etwa indem man in das nach unten gekehrte und durch Quecksilber abgesperrte offene Ende reines Knallgas, welches sich aus einem Voltameter elektrolytisch entwickelt, eintreten läßt, so verschwindet sogleich nach dem Hindurchschlagen des elektrischen Funkens das Gasgemenge vollständig; es zeigt sich an der vorher trocken gewesenen inneren Wand des Rohrs ein Beschlag von neugebildetem Wasser. Damit das Quecksilber während der Verbrennung nicht herausgeschleudert werde, muß das Rohr mit der Mündung auf ein Stück vulkanisirten Kautschuks fest aufgedrückt sein. Füllet man nachher diesen Verschluß unter Quecksilber ein wenig, so dringt Quecksilber in das Rohr ein und füllt den Raum, den zuvor das Knallgas eingenommen hatte, vollständig aus. Wäre von einem der beiden Gase nur ein Minimum mehr vorhanden gewesen, als dem Verhältniß von 2 Wasserstoff zu 1 Sauerstoff entspricht, so bleibt dieser Antheil übrig. Denken wir uns nun einen Theil des Rohrs mit atmosphärischer Luft gefüllt, und lassen wir, nachdem das Volumen dieser Luft abgemessen ist, Wasserstoffgas hinzutreten, dessen Menge an der Volumvermehrung des ganzen Gasgemisches gleichfalls genau bemessen wird; wird dann nach dem Ueberspringen des elektrischen Funkens das übrig bleibende Gas wieder gemessen, so berechnet sich der in der Luft enthalten gewesene Sauerstoff als $^1/_3$ des verschwundenen Gasvolumens, vorausgesetzt, daß die Quantität des hinzugekommenen Wasserstoffgases

nicht weniger als das Doppelte des Sauerstoffs betrug. Vollständige Anleitung zu den eudiometrischen Versuchen giebt die schon erwähnte Schrift Bunsen's „Gasometrische Methoden."

Eine genügende Erklärung für die entzündende Wirkung des elektrischen Funkens auf Knallgas ist in der hohen Temperatur zu finden, welche er, wenn auch nur in geringster räumlicher und zeitlicher, für diesen Zweck aber genügender Ausdehnung entwickelt.

Im Jahre 1817 zeigte Humphry Davy zuerst, daß Platinblech oder Platindraht, mit dem Gasgemenge in Berührung gebracht, eine allmälige Vereinigung der beiden Gase verursacht, und daß in einigen Fällen unter Erglühen des Metalles der Proceß ein beschleunigter ist, namentlich wenn das Metall vorher erwärmt war. Diese Thatsache fand vermehrte Beachtung, als Döbereiner 1823 in dem Platinschwamm, d. i. derjenigen fein vertheilten Form dieses Metalles, welche man als Rückstand vom Erhitzen des Platinsalmiaks erhält, ein Mittel kennen lehrte, Wasserstoffgas sofort zu entzünden, indem man dasselbe gegen Platinschwamm, der in atmosphärischer Luft sich befindet, strömen läßt. Die nach dem Urheber dieser Entdeckung benannten Feuerzeuge sind jetzt fast vollständig aus dem Gebrauch verschwunden. — Wenn das Platin in der Schwammform weit wirksamer sich erweist als im dichten Zustande und mit glatter Oberfläche, so liegt es nahe, dies aus der höchst gesteigerten Vergrößerung der Oberfläche, welche es in jener Form darbietet, herzuleiten. Auch manche andern Oxydationswirkungen kann das Platin veranlassen oder befördern, und sie zeigen sich meistens in dem Grade stärker, wie die Oberfläche des Metalles vergrößert ist. Da die Wirkung von der Oberfläche des Metalls ausgeht, so darf diese nicht mit fremden Stoffen überkleidet sein. Aehnlich dem Platin wirken Iridium und Palladium. Gold und Silber verlangen schon eine vorausgegangene Erwärmung auf 100 bis 200°. Eine noch höhere Temperatur (gegen 350°) müssen Kohle, Bimsstein, pulverisirtes Glas, Porzellan, Quarz u. s. w. haben, um zu wirken. Unedle Metalle verlangen die Temperatur, bei welcher ihre Oxyde durch Wasserstoff reducirt werden; die leichter schmelzbaren wirken gar nicht. — Andere Gase, dem Knallgase beigemischt, erschweren oder hemmen die Wirkung des Platins und der ihm ähnlich sich verhaltenden Stoffe.

Die von de Saussure im Jahre 1838 beobachtete Einwirkung, welche in Verwesung begriffene organische Körper unter gewissen Umständen ausüben, liegt dem agronomischen Interesse zu nahe, als daß wir sie hier übergehen könnten. Er erhitzte verschiedene Pflanzensamen nur eben so stark, daß die Keimkraft zerstört wurde; nachdem sie darauf bis zur beginnenden Fäulniß in Wasser aufgequellt waren, hing er sie, an einen feinen Platindraht gereiht, bei gewöhnlicher Temperatur in einem Gasgemische von gleichen Raumtheilen Sauerstoffgas und Wasserstoffgas auf. Es zeigte sich nach einigen Tagen das Volumen der Luft nur wenig vermindert, aber $^4/_5$ des Sauerstoffs durch Kohlensäure ersetzt, während der Wasserstoff unverändert geblieben war. Als dagegen die aufgeweichten Samen zu einem dicken Brei zerstoßen und zu Stücken von

Haselnußgröße in feinmaschige Leinwand eingebunden demselben Gasgemische ausgesetzt wurden, zeigten sich nach 8 Tagen 33 Procent des Sauerstoffs in Kohlensäure verwandelt, und $^1/_5$ des Wasserstoffs mit einer entsprechenden Menge von Sauerstoff zu Wasser verbunden. Ganz dasselbe wurde beobachtet, wenn die Samen, mochten sie zerquetscht sein oder nicht, sich unter Wasser befanden, welches mit dem Gasgemenge in Berührung war. Aehnlich wie der verwesende Brei von zerquetschten Pflanzensamen verhielten sich Humusgemische. Die Gegenwart anderer Gase, nämlich derselben, welche die Wirkung des metallischen Platins auf Knallgas hemmen, zeigte sich auch bei diesen Versuchen hinderlich. Daher mag es sich erklären, daß Wasserstoffgas durch Hinüberleiten von Wasserdämpfen über glühendes Eisen dargestellt, nicht verdichtet wurde; solches Wasserstoffgas ist nämlich vermöge des Kohlenstoffgehaltes im Eisen gewöhnlich kohlenoxyd- und kohlenwasserstoffhaltig.

Was die Wirkung des Platins und der andern genannten Metalle betrifft, so wird die Ursache derselben wohl hauptsächlich dem Umstande zuzuschreiben sein, daß diese Metalle im fein vertheilten Zustande Wasserstoffgas verdichten, und daß die dabei frei werdende Wärme sich bis zur Entzündungstemperatur des Gases steigern kann. Man bezeichnet derartige Erscheinungen auch wohl als Contactwirkungen und versteht darunter die chemische Vereinigung zweier Elemente, herbeigeführt durch Anwesenheit eines dritten Körpers, welcher selbst nicht mit in die neu entstehende Verbindung eingeht.

Beziehungen des Wasserstoffs zum pflanzlichen und thierischen Organismus.

§. 39. Schon darin, daß der Wasserstoff einer der wesentlichsten Elementarbestandtheile der organischen Substanzen ist, liegt seine nahe Beziehung zu den lebenden Körpern ausgesprochen. Es ist dies zugleich die wichtigste, sofern er bei den Lebensvorgängen nur in diesem Sinne, also als Material der Stofferzeugung, nicht aber wie der Sauerstoff als directes Agens vital-chemischer Processe fungirt. Der Ursprung des Wasserstoffs in den organischen Körpern ist hauptsächlich auf assimilirtes Wasser, zum geringeren Theil auch auf die sonstigen wasserstoffhaltigen Verbindungen, welche den als Werkstätte der Erzeugung organischer Substanz anzusehenden Pflanzen zur Nahrung dienen, z. B. Ammoniak zurückzuführen. Welcher Antheil von dem in grünen Pflanzentheilen unter Mitwirkung des Lichtes abgeschiedenen Sauerstoffgase auf zersetztes Wasser und wie viel auf zersetzte Kohlensäure kommt, ob überhaupt der eine oder der andere dieser beiden wichtigsten Pflanzennahrungsstoffe der von der zersetzenden Einwirkung des Lichtes zunächst betroffene sei, ist bis jetzt völlig unentschieden. Während auf der einen Seite das Wasser nach unsern gewöhnlichen Erfahrungen die bei weitem leichter zersetzbare Verbindung ist, findet doch andererseits die Abscheidung von Sauerstoffgas in den vom Lichte getroffenen Pflanzentheilen nur bei gleichzeitiger Gegen-

wart von Kohlensäure und annähernd entsprechend dem Quantum der letzteren, welches von den Blättern aufgenommen wird, statt. Sind erst wasserstoffhaltige Verbindungen gebildet, mag dies nun durch Zersetzung von Wasser, dessen Wasserstoff mit den Elementen der Kohlensäure in Verbindung trat, oder durch Vereinigung der Elemente des Wassers mit Desoxydationsproducten von Kohlensäure geschehen sein; so können aus jenen ebensowohl durch einen fortgesetzten eigentlichen Desoxydationsproceß, also durch fernere Sauerstoffausscheidung, wie durch Abscheidung sauerstoffreicherer Zersetzungsproducte wasserstoffreichere organische Stoffe hervorgehen.

Die Abscheidung freien Wasserstoffgases durch die Pflanzen will man an den Pilzen beobachtet haben, und zwar wenn dieselben mit Wasser bedeckt vom directen Sonnenlichte betroffen wurden. Die Richtigkeit dieser Beobachtung ist durch neuere Versuche noch nicht erwiesen, während die Abscheidung von Ammoniak durch die Pflanzen als feststehende Thatsache anzunehmen ist. In der Luft, welche von vollkommener organisirten Gewächsen abgeschieden wird, ebenso in derjenigen, welche in den Zellen und größeren Hohlräumen derselben enthalten ist, hat man bisher weder Wasserstoffgas, noch eine gasförmige Verbindung von Wasserstoff mit Kohlenstoff nachweisen können.

Da das Vorkommen des Wasserstoffgases in der Natur ein seltenes, nur auf die oben erwähnten Erzeugungsgrade beschränktes ist, so kann von einer directen, oder wohl gar normalen und allgemeinen Beziehung desselben zur Vegetation keine Rede sein. Die Versuche Th. de Sausure's über das Verhalten von Pflanzen, wenn sie in eine wasserstoffhaltige Atmosphäre gebracht werden, beweisen, daß dieses Gas auf die Gewächse wenigstens keine eigentlich giftigen Einwirkungen ausübt, wie man sie von dem aus Steinkohlen dargestellten Leuchtgase beobachtet hat. Es scheint sich vielmehr indifferent zu verhalten und nur insofern nachtheilig zu wirken, als ihm nicht die für den Vegetationsproceß wesentlich erforderlichen andern Gase, nämlich Sauerstoff und Kohlensäure, beigemischt sind.

Humboldt's Beobachtungen, aus denen er schließen zu können glaubte, daß die Pflanzen in gewissem Grade die Lichteinwirkung entbehren könnten, wenn sie sich in einer wasserstoffhaltigen Atmosphäre befänden, haben bis jetzt noch keine Bestätigung gefunden.

Im Thierkörper ist das Auftreten von Wasserstoffgas immer an Bedingungen geknüpft, welche es wahrscheinlich machen, daß es weniger ein eigentliches Erzeugniß des Organismus als ein Fäulnißproduct sei. Daher findet es sich auch nur im Darmkanale, und wenn, wie dies normal der Fall zu sein scheint, geringe Quantitäten desselben der exspirirten Luft beigemischt sind, so war das Gas nicht im Blute erzeugt, sondern erst aus dem Darmkanale durch Resorption in das Blut und von da in die Lungen gelangt. Der procentische Gehalt der Darmgase an Wasserstoffgas ist sehr verschieden je nach der genossenen Nahrung und nach den individuellen Zuständen des Organismus. Das Gasgemisch aus dem mittleren Theile des Dünndarms bei einem mit Hafer

gefütterten Pferde fand Valentin zusammengesetzt aus 41,78 Kohlensäure, 4,98 Grubengas, 4,52 Schwefelwasserstoff, 0,02 Wasserstoff, 48,70 Sauerstoff. Das Gas aus dem Mastdarm eines Pferdes enthielt 47,94 Kohlensäure, 24,39 Stickstoff, 13,82 Wasserstoff, 11,82 Grubengas, 0,54 Schwefelwasserstoff und gar keinen Sauerstoff.

Die Einathmung wasserstoffhaltiger Luft scheint ohne nachtheilige Wirkung auf den Thierkörper zu sein, sofern es dem Gasgemische nicht an den normalen Sauerstoffprocenten fehlt.

Verbindungen des Wasserstoffs mit Sauerstoff.

1. Das Wasser.

Zeichen = H_2O; Molekulargewicht = 18; procentische Zusammensetzung: 88,89 Sauerstoff, 11,11 Wasserstoff.

§. 40. Bis zum Jahre 1781 galt das Wasser als Element. Wenn einzelne frühere Naturforscher, z. B. Boyle (um die Mitte des 17. Jahrhunderts), es für zusammengesetzt hielten, so beruhte dies auf der unrichtigen Vorstellung, das Wasser könne in erdige Stoffe verwandelt werden. Daß das Verbrennungsproduct des Wasserstoffs Wasser sei, hat Cavendish zuerst festgestellt und Lavoisier unmittelbar darauf sowohl bestätigt als im Sinne der antiphlogistischen Verbrennungstheorie richtig gedeutet, und dadurch dieser Theorie zugleich eine sehr gewichtige Stütze verliehen.

Ohngefähr Dreiviertel der Erdoberfläche sind von Wasser bedeckt. 73,06 Procent der Erdoberfläche werden allein von dem Weltmeere eingenommen; das Oberflächenverhältniß desselben zu den Continenten und Inseln ist also wie 2,712 : 1. Von den 6,780,000 Quadratmeilen des gesammten Weltmeeres kommen auf das nördliche Eismeer 200,000, auf das südliche Eismeer 350,000, auf den indischen Ocean 1,350,000, auf den atlantischen Ocean 1,620,000, auf die Südsee 3,260,000 Quadratmeilen, während die 5 Erdtheile zusammen nur den Flächenraum von 2,500,000 Quadratmeilen einnehmen. Zu der Meeresfläche kommen noch die stehenden und fließenden Gewässer des Festlandes, also die großen und kleinen Binnenseen, die Brüche, Moore, Sümpfe, Moräste, Ströme, Flüsse, Bäche und Quellen. Die Binnen-Seen allein repräsentiren eine Gesammtoberfläche von mehr als 30,000 Quadratmeilen (darunter das schwarze Meer mit 8700, das Kaspische mit 7375, der Aral-See mit 2100, dagegen der Genfer See mit nur 9,2 Quadratmeilen), die Strom- und Flußgebiete mehr als 100,000 Quadratmeilen (darunter der Missisippi mit 61,400, die Donau mit 14,630, der Rhein mit 4080, die Elbe mit 2616 Quadratmeilen).

Außerdem erinnern wir uns an die allverbreitete Gegenwart von Wasser in den lockeren Gesteinsmassen und in allen Erdgemischen, besonders denen, welche den culturfähigen Boden und dessen Untergrund bilden, oder sonst als Standort von Gewächsen dienen; ferner an das

Vorhandensein dampfförmigen Wassers in der Atmosphäre, welche dadurch zu einem so bedeutungsvollen Herde wässrig-meteorischer Processe wird, und den großen Kreislauf alles auf der Erde vorhandenen Wassers vermittelt.

Für die organischen Körper ist das Wasser von der größten Bedeutung, da es der Menge nach überall sich als überwiegender Bestandtheil der Organismen zeigt. Fleisch und Blut des Thierkörpers enthalten über Dreiviertel ihres Gewichtes, und wenn auch Sehnen, Haut und Knochen minder wässrig sind, so kann man doch annehmen, daß der Wassergehalt des ganzen Organismus der höheren Thiere durchschnittlich gegen 70 Gewichtsprocente betrage. Bei niederen Thieren (Mollusken u. s. w.) ist der Wassergehalt noch weit größer. — Bei der lebenden Pflanze steigt er nicht selten bis über 90 Procent, variirt hier aber sehr nach den einzelnen Organen und nach den Entwickelungsstadien. Bei allen Pflanzenorganen, welche in vollster Entwickelung begriffen sind, kommen auf 1 Theil trockener Substanz mindestens 4 Theile Wasser.

Je nach dem Grade von Reinheit, welchen das zu technischen, ökonomischen oder wissenschaftlichen Zwecken bestimmte Wasser haben muß, können wir es entweder so wie die Natur es liefert verwenden, indem wir nur unter den uns zur Disposition stehenden Wässern die entsprechende Auswahl treffen; oder wir scheiden durch mechanische und chemische Mittel einzelne verunreinigende, dem Verwendungsgrade hinderliche Beimengungen ab, oder wir unterwerfen es der Destillation; das so gewonnene destillirte Wasser zeichnet sich dann, vorausgesetzt, daß es bei seiner Berührung mit den Wänden der Destillir- und Kühlgeräthschaften keine Verunreinigungen aufnehmen konnte, durch den möglichst vollkommenen Grad von Reinheit aus. Die künstliche Darstellung von Wasser durch Verbrennung von Wasserstoff hat nur wissenschaftlichen Werth. In manchen Fällen verdient die Gegenwart von Wasser unter den Producten der Verbrennung unserer gewöhnlichen (wasserstoffhaltigen) Brennmaterialien praktische Beachtung. Ebenso sind bei Untersuchungen über den Stoffumsatz im lebenden Körper die sich durch Oxydation neu bildenden Wasserquantitäten ein wichtiger Gegenstand unserer Aufmerksamkeit. Unter den Exhalations- und sonstigen Aussonderungsproducten des Thierkörpers namentlich ist stets solches neugebildete von dem Wasserstoff der umgesetzten Körpertheile oder der Nahrung herrührende Wasser enthalten.

Da zum Verständniß der besonderen, durch Gegenwart aufgelöster oder suspendirter Stoffe bedingten Eigenthümlichkeiten des natürlichen Wassers die Kenntniß dieser Stoffe nöthig ist, so verschieben wir das Studium der natürlichen Wässer und Betrachtungen über die praktischen Beziehungen, welche sie darbieten, auf einen Abschnitt am Schlusse dieses Bandes. Wenn nachstehend von den Eigenschaften des Wassers die Rede ist, so beziehen sich dieselben auf das reine Wasser.

Physikalische Eigenschaften des Wassers.

§. 41. Das Wasser kann alle drei Aggregatformen annehmen, und begegnet uns daher als Eis, als tropfbarflüssiges Wasser und als Wasserdampf. Den festen und zugleich krystallinischen Zustand nimmt es unter 0° an; wir nennen dies das Gefrieren. Bei sehr ruhigem Stehen, besonders aber wenn es durch anhaltendes Kochen und nachherige Abkühlung bei vollständigem Luftabschluß luftleer gemacht ist, kann es bis gegen —15° C. erkalten, ohne daß es gefriert. Die geringste Erschütterung oder das Hineinwerfen eines Stückes Eis bewirkt aldann die plötzliche Erstarrung und gleichzeitige Erhöhung der Temperatur bis 0°. So lange also bewegtes Wasser nicht gefroren ist, kann man annehmen, daß seine Temperatur noch nicht unter 0° gesunken sei. Es ist leicht begreiflich, daß dieser Temperaturgrad sich der Umgebung und der das offene Wasser der Meere und Seen berührenden Luft mittheilen, also auch auf das Klima der Küstengegenden zurückwirken müsse. — Je nach der Art der Entstehung und Beschaffenheit der starren Form unterscheidet man Eis, Schnee, Reif, Hagel. Schnee entsteht, wenn Wasser aus dem gasförmigen sofort in den festen Zustand übergeht, Reif desgleichen, nur mit dem Unterschiede, daß letzterer, ähnlich wie der Thau, sich an der Oberfläche fester Körper bildet. Die Formen der nur selten vollständig ausgebildeten Eiskrystalle sind nach dem hexagonalen Systeme gebildet, meistens rhomboëdrisch. Der Lichtbrechungscoëfficient des klaren Eisglases beträgt für violettes Licht 1,307, während derjenige des Wassers = 1,336 ist.

Abweichend von dem Verhalten der meisten andern Körper erleidet das Wasser beim Gefrieren keine Verminderung, sondern eine Vergrößerung des Volumens. Daß das specifische Gewicht des Eises bedeutend geringer als dasjenige des Wassers ist, läßt sich leicht daran erkennen, daß Eismassen, welche auf Wasser schwimmen, verhältnißmäßig stark belastet werden können, ohne unterzusinken. Die von dem Eise eingeschlossene Luft, welche vor dem Gefrieren sich im Wasser gelöst befand, erschwert die genaue Bestimmung des specifischen Gewichtes, weshalb die Angaben der Physiker darüber von 0,950 bis 0,909 schwanken. Die Volumsvermehrung, welche beim Gefrieren des Wassers stattfindet, beträgt $^1/_{11}$ bis $^1/_{10}$. Danach würde eine Eismasse von 3 Cubikmetern Inhalt ein Gewicht von mindestens 250 Kilogrammen tragen können. Denken wir uns gesteigerte Dimensionen, so leuchtet die Möglichkeit des Transportes riesiger Felsmassen durch Eis und die dadurch vermittelte Betheiligung des letzteren an großartigen Naturwirkungen ein.

Wenn Wasser, allseitig eingeschlossen von Wandungen, welche nur in beschränktem Grade ausdehnsam sind, gefriert, so wirkt es als zerstörende Gewalt, wie wir an Wasserflaschen, Dachrinnen, Wasserleitungsröhren und andern Gegenständen im Winter zu beobachten oft Gelegenheit haben. Mit besonderen hierauf bezüglichen Versuchen beschäftigte sich schon in der Mitte des 17. Jahrhunderts die Florentiner Academie. Einen über die Gewaltigkeit der Wirkung belehrenden Versuch stellte

Wahl zu Michelstädt im Odenwalde an, indem er eine mit Wasser gefüllte und fest verschraubte Bombe von $18^1/_3$ Zoll Durchmesser und $2^3/_4$ Zoll Wanddicke einer Kälte von —17° R. aussetzte. Die Bombe wurde mit solcher Gewalt zersprengt, daß Stücke von 150 Pfund zehn Schritte weit geschleudert wurden. — In agronomischer Beziehung sehr wichtig sind die Wirkungen des gefrierenden Wassers auf Steine und Erdgemische. Gegen erstere erweist es sich als eines der mächtigsten verwitternden Agentien, und zwar nicht nur bei porösem Gestein, dessen Zerfallen unter dem Einflusse des Frostes sich unserer Beachtung jeden Winter aufdrängt, sondern auch bei Felsmassen von scheinbar dichtem Gefüge. Auf die kleinste, kaum sichtbare Spalte wirkt das Wasser wie ein eingesetzter Keil, und der wiederholte Angriff dieses Agens kann sie leicht dahin erweitern, daß die Cohäsion dauernd aufgehoben bleibt. Nach den Beobachtungen W. Thomson's scheint allerdings in dem Grade, wie der Widerstand, welcher sich der Ausdehnung des Wassers beim Gefrieren entgegenstellt, steigt, die Gefriertemperatur sich zu erniedrigen; es würden daher zur Zerklüftung der Felsen größere Kältegrade erforderlich sein, wenn das Eis diese Wirkung hervorbringen soll. — Daß an dem Zerfallen des den Winter über in niedrigen Haufen liegenden oder auf dem Acker dünn ausgebreiteten Mergels, Bauschuttes und harter Erdschollen der Frost, d. h. das Erstarren des in den Poren befindlichen Wassers, den vorzüglichsten Antheil habe, ist leicht begreiflich. Zähleh miger Boden wird durch die Winterkälte mehr als durch mechanische Bearbeitung gelockert, da letztere niemals bis auf die kleinsten Theile des Erdgemisches ihre Wirkung ausdehnen kann. Soll das, was der Frost in dieser Beziehung geleistet hat, nicht wieder verloren gehen, so darf der Boden im Frühjahr nicht eher, als bis ein gewisser Grad der Abtrocknung eingetreten ist, gerührt werden. Es sei bei dieser Gelegenheit auch die Benutzung des Frostes zu technischen Zwecken, z. B. bei der Papierfabrikation, wo eine gleichmäßige Auflockerung poröser Substanzen erzielt werden soll, erwähnt. Bei moorigem oder überhaupt bei jedem überhumosen Boden verursacht wegen der großen wasserhaltenden Kraft, wodurch solche Erdgemische sich auszeichnen, das Gefrieren leicht eine über das gewünschte Maß gesteigerte Auflockerung, wodurch die Pflanzen aus der Erde gehoben, wenigstens ihre Wurzeln bloßgelegt werden. — Keine genügende Erklärung haben wir für die merkwürdige der Auflockerung scheinbar entgegengesetzte Wirkung des Gefrierens auf manche schleimige oder gelatinöse Gemische, z. B. Stärkekleister, welcher nach dem Aufthauen sein charakteristisches Verhalten ganz verloren hat. Eine ähnliche Abänderung des mechanischen Verhaltens durch den Frost beobachtet man an gewissen schlammigen Formen von Humusgemischen, und möchte veranlaßt sein, hieraus einen Theil der wohlthätigen Einwirkungen des Durchwinterns der Modererden an der Luft herzuleiten. — Was die Tödtung von Pflanzentheilen durch den Frost betrifft, so scheint diese weniger durch die beim Gefrieren erfolgende Ausdehnung als vielmehr durch Gleichgewichtsstörungen in der Mischung der Säfte herbeigeführt zu werden.

Daß das Eis mit der Temperaturerniedrigung eine Volumsverminderung erleidet, sehen wir aus den Borsten, welche sich auf großen Eisflächen nach einer kalten Nacht zeigen, und am Tage, wenn die Sonne darauf scheint, wieder verschwinden. Den linearen Ausdehnungscoëfficienten des Eises hat man für eine Temperaturdifferenz von 10° C. = 0,00052 gefunden.

Während die Eisbildung im freien Wasser für gewöhnlich auf der Oberfläche, als an der Wasserschicht von niedrigster Temperatur und dem Orte der stärksten Erkaltung vor sich geht, auch das Eis schon vermöge seines geringen specifischen Gewichtes sich oben zu erhalten sucht, bemerkt man doch häufig eine Eisbildung auf dem Grunde des Wassers. Unter den versuchten Erklärungen der Bildung dieses sogenannten Grundeises ist diejenige von Maschke vielleicht die richtigere: darnach beruht der Vorgang auf einer vom Boden aus stattfindenden reichlichen Wärmeausstrahlung, wodurch die auf dem Grunde des Wassers befindlichen Gegenstände am stärksten erkalten und zu Krystallisationspunkten für das Eis werden; letzteres haftet an denselben und reißt sich, wenn es eine gewisse Ausdehnung erlangt hat, los, oder führt die Gegenstände (Steine, Holzstücken, sogar Anker u. s. w.), woran es befestigt ist, mit nach oben.

Die Schmelztemperatur der verschiedenen festen Körper, d. i. der Temperaturgrad, von welchem an jede ihnen ferner mitgetheilte Wärme nicht zur Erhöhung ihrer Temperatur, sondern, indem sie gebunden wird, nur zur Hervorrufung des tropfbar-flüssigen Aggregatzustandes dient, umfaßt die weiten Grenzen aller uns bekannten Wärmegrade. Einige Beispiele bietet nachstehende Tabelle dar:

Name des Körpers	Schmelztemperatur	Name des Körpers	Schmelztemperatur
Stickstoffoxydul	—115 Gr. C.	Natrium	+ 90 Grad C.
Schwefelwasserstoff	— 85,6 " "	Jod	+ 107 " "
Kohlensäure	— 78,2 " "	Schwefel	+ 113,6 " "
schweflige Säure	— 76,1 " "	Zinn	+ 235 " "
Ammoniak	— 75 " "	Blei	+ 334 " "
Quecksilber	— 40 " "	Zink	+ 423 " "
Brom	— 7,3 " "	Antimon	+ 425 " "
Eis	— 0 " "	Bronze	+ 900 " "
Phosphor	+ 44 " "	Silber	+1000 " "
Kalium	+ 55 " "	Kupfer	+1100 " "
Bienenwachs	+ 61,5 "	Gußeisen	+1050—1200 Gr. C.
Palmitinsäure	+ 62 " "	Stahl	+1300—1400 " "
Stearinsäure	+ 69,2 " "	Stabeisen	+1500—1600 " "

§. 42. Zu den bemerkenswerthesten Eigenschaften des Eises gehört sein geringes Wärmeleitungsvermögen. Die Winterkälte geht von der Erkaltung der Erdoberfläche aus, indem diese mehr Wärme nach dem freien Himmelsraume ausstrahlt, als sie durch die Sonne empfängt;

der Frost dringt also allmälig von oben nach unten vorwärts (oder vielmehr genauer ausgedrückt: die der erkalteten Oberfläche zunächst liegenden Theile geben ihre Wärme an jene ab; in dem Maße, wie sie selbst erkalten, empfangen sie Wärme von unten, und so setzt sich der Wärmeverlust allmälig von oben nach unten fort, bis er in einer Erdschicht, die jahraus jahrein dieselbe Temperatur hat, seine Grenze findet), und wird in seinem Fortschreiten aufgehalten, wenn er schlechten Wärmeleitern begegnet. Ein solcher ist das Eis und besonders in der lockern Form des Schnee's. Brunnen sind durch eine Einhüllung in eine Eiskruste, womit ihre Strohhülle im Winter überzogen wird, besser als durch diese allein vor der Kälte gesichert. Der Schnee auf den Dächern gewährt den unter diesen befindlichen Räumen denselben Schutz. Eine Schneedecke ist für die Erde wie ein warmer weißer Pelz, und mit Recht der sehnlichste Wunsch des Landmanns im Winter. Sie schützt nicht nur die Wintersaaten vor dem Erfrieren, sondern bewirkt auch, daß der Frost, da er minder tief in den Boden dringen kann, im Frühjahr um so früher wieder aus der Erde herausgeht. Die Beobachtungen über die Bodentemperatur gewähren hierüber sehr überzeugende Belehrung. Die Lufttemperatur kann bis zu vielen Graden unter 0 gesunken sein, und die von Schnee bedeckte Erdschicht zeigt noch immer diejenige Temperatur von nahe 0°, welche sie beim Fallen des Schnee's hatte. Auch der Reif dient für alle Gegenstände, welche sich mit ihm bedecken, als Schutzmittel, und ist als solches um so bedeutungsvoller, da er an den der Erkaltung durch nächtliche Ausstrahlung am meisten ausgesetzten Oberflächen sich am reichlichsten bildet. Die Gewässer sind durch die Eisdecke, womit sie sich überziehen, vor dem Ausfrieren geschützt. Je dicker diese Eisdecke bei längerer Dauer und Zunahme des Frostes wird, um so mehr vermindert sich die Wärmeleitung, um so dünner werden die Schichten, die sich innerhalb einer gewissen Zeit bei gleicher äußerer Kälte unterhalb ansetzen. Wäre das Eis schwerer als Wasser, oder wäre es ein guter Wärmeleiter, so würde eine gar nicht bedeutende Winterkälte unseres Himmelsstrichs ausreichen, um die tiefsten Seen und Meere bis auf den Grund ausfrieren zu machen. Diese enormen Eismassen würden weit über das Frühjahr hinaus noch nicht geschmolzen sein, würden ihre Kälte an die Luft abgeben und das Klima, nicht nur der Küstenländer, sondern der ganzen Erde, namentlich aber der gemäßigten Zone, um ein Bedeutendes verringern, wenigstens den Temperaturunterschied zwischen Sommer und Winter bis zu einem den Zustand der organischen Schöpfung alterirenden Grade aufheben.

Gleichwie das Eis ein schlechter Leiter der Wärme ist, so gehört es auch zu den unvollkommensten Elektricitätsleitern. Sein Wärmeausstrahlungsvermögen steht demjenigen der meisten andern Körper nach, also auch in dieser Beziehung gewährt es den im Freien befindlichen Gegenständen Schutz gegen Wärmeverlust, indem diese, sofern ihre Temperaturerniedrigung von nächtlicher Ausstrahlung bedingt ist, durch die dünnsten Bedeckungen von Schnee oder Reif eine Abwehr gegen starke Erkaltung empfangen. Das Vermögen des Eises, irdische Wärmestrahlen

hindurchgehen zu lassen, ist gleichfalls so gering, daß es hierin allen andern durchsichtigen Körpern weit nachsteht. Das Hindurchgehen der von der Sonne kommenden Wärmestrahlen erkennen wir an der Wirkung eines linsenförmigen Eisstückes, welches als Brennglas dient.

Die Farbe des Eises ist bei größeren Dimensionen und einer Reinheit, wie sie die Gletscher häufig darbieten, erkennbar, nämlich übereinstimmend mit derjenigen des flüssigen Wassers, blau. Daß der Farblosigkeit, welche wir gewöhnlich an klaren Eisstücken wahrnehmen, das weiße Ansehen des Schnee's gegenüber steht, ist leicht zu erklären und steht in Uebereinstimmung mit dem Verhalten aller Körper, welche bei einfach durchfallendem Lichte farblos erscheinen; die weiße Färbung bieten sie im zerkleinerten Zustande dar.

Die specifische Wärme des Eises ist nur halb so groß als diejenige des Wassers, oder genauer $= 0{,}50$, wenn diejenige des Wassers zwischen 0° und $+20^\circ = 1$ gesetzt wird.

§. 43. Alle Wärme, welche dem Eise, wenn es eine Temperatur von 0° hat, mitgetheilt wird, trägt nicht zur Erhöhung dieser Temperatur bei, sondern nur zum Schmelzen desselben, d. h. zu seiner Ueberführung in den tropfbarflüssigen Zustand. Es kann also Eis bei keiner höheren Temperatur als 0° bestehen, und der dasselbe unmittelbar berührende Theil des bereits flüssigen Wassers muß genau denselben Wärmegrad zeigen. Diese Unveränderlichkeit der Temperatur des schmelzenden Eises gewährt uns ein wichtiges Hülfsmittel zur Feststellung des Nullpunktes an unsern Thermometern, und überhaupt der sicheren Uebertragung dieses Temperaturgrades auf andere Körper.

Indem aus Eis von 0° Wasser von derselben Temperatur wird, verschwindet die zur Umwandlung der festen Aggregatform in die flüssige dienende Wärme für die unmittelbare Wahrnehmung oder die directe Mittheilbarkeit; sie geht in den latenten oder gebundenen Zustand über. Eine solche Wärmebindung findet bei allen festen Stoffen statt, wenn sie schmelzen, und die in die latente Form übergehende Wärmemenge ist für jeden Stoff eine ebenso bestimmte, als das Gewichtsverhältniß, wonach sich ein Stoff mit einem andern verbindet. Wir haben also den flüssigen Aggregatzustand überhaupt als durch eine gewisse Menge gebundener Wärme bedingt anzusehen. Einen Ausdruck für die Wärmequantität, welche bei jedem Körper zur Hervorbringung der flüssigen Form erforderlich ist, beim Schmelzen also gebunden wird, haben wir in den Gewichtsmengen von flüssigem Wasser, welche, indem ihnen dieselbe Wärmemenge mitgetheilt wird, eine Temperaturerhöhung von 1° C. erfahren. Um für die Menge dieser gebundenen Wärme ein bestimmtes Maß zu haben, bezeichnet man als Wärmeeinheit (Calorie) diejenige Menge von Wärme, welche nöthig ist, um 1 Gramm Wasser um 1° C. zu erwärmen. Um 1 Pfund Eis von 0° in Wasser von derselben Temperatur zu verwandeln sind nun 79,24 Wärmeeinheiten erforderlich, d. h. eine Wärmemenge, welche genügen würde, um 79,25 Pfund Wasser von 10° auf 11°, oder 7,925 Pfund Wasser von 10° auf 20°, oder 0,7925 Pfund Wasser von 0° auf 100° zu erwärmen.

Man sagt auch wohl, die Schmelzwärme des Eises oder die latente Wärme des Wassers sei = 79,25°. Mengen wir 1 Pfund Wasser von 79,25° und 1 Pfund Eis von 0°, so schmilzt das Eis, und die Temperatur der nun gemischten 2 Pfund Wasser ist = 0°, es sind also die ganzen 79,25 Wärmegrade, um welche das eine Pfund Wasser wärmer war als das Eis, durch das Schmelzen des letzteren latent geworden. Hiernach läßt sich der um so viel größere Abkühlungseffect bemessen, welchen Eis gegenüber von eiskaltem Wasser hervorbringt, wie wir also mit verhältnißmäßig wenig Eis für alle solche Zwecke viel ausrichten können. Ebenso beurtheilen wir hiernach die große Verzögerung, welche in der Abkühlung des Wassers vom Momente des Gefrierens an bis zur Vollendung desselben und umgekehrt in dem Aufthauen des Eises stattfindet. Es dauert beides so lange, als wenn es sich um eine Erkaltung, resp. Erwärmung, von nicht weniger als 79,25 Graden handelte. Ferner ergiebt sich aus dieser Betrachtung der Widerstand, welchen die im Meere angesammelten Eismassen der Erwärmung der Küstenländer im Frühjahr entgegenstellen, welchen Temperaturcharakter der von den Gletschern kommende Wind haben müsse, wie es kommt, daß der durchfrorene moorige Boden um so viel später als trockenes Land aufthaut u. s. w.

Die Anlegung von Eisreservoirs, welche einen zu so vielen nützlichen Verwendungen im ländlichen Haushalte während der wärmeren Jahreszeit ausreichenden Vorrath von Eis darbieten, ist so leicht und wohlfeil ausführbar, daß jede nur einigermaßen wohlhabende ländliche Haushaltung sich diese große Annehmlichkeit verschaffen sollte.

Der Uebergang eines festen Körpers in den flüssigen Zustand durch Auflösung ist ebenso wie beim Schmelzen nur durch Wärmebindung möglich. Geschieht die Auflösung, ohne daß dem Gemische von außen her Wärme mitgetheilt wird, so giebt dasselbe von seiner freien Wärme so viel her, wie dem latent werdenden Wärmequantum entspricht. Das Gemisch muß also eine niederere Temperatur annehmen, wie wir dies z. B. bei Salpeter und anderen leicht löslichen Salzen beobachten, wenn dieselben im fein pulverisirten Zustande mit der zu ihrer Auflösung erforderlichen Menge Wasser rasch gemengt werden. Zu den ausgezeichnetsten Kältemischungen dieser Art gehört Schnee mit verdünnter Schwefelsäure oder Schnee mit Weingeist; es läßt sich mit denselben eine Temperaturerniedrigung um mehr als 40° C. erreichen. 5 Gewichtstheile Salmiak, ebensoviel Salpeter und 19 Theile Wasser erkalten von +10° auf —12° C., gepulvertes Glaubersalz mit Salzsäure übergossen von +10° auf —17° C. Verflüssigen sich zwei Stoffe, wenn sie mit einander gemengt werden, so kommt die latente Wärme von beiden zur Wirkung. Hierauf beruht das allgemein bekannte aus Schnee oder zerstoßenem Eis bestehende Kältegemisch: 1 Theil Kochsalz und 4 Theile Schnee erkalten von 0° bis —17,7° C. Noch mehr leistet das Gemisch von 3 Theilen krystallisirtem Chlorcalcium und 2 Theilen Schnee; dasselbe kühlt bis auf —28° ab, oder wenn beide Stoffe schon vor dem Zu-

sammenmischen eine sehr niedere Temperatur hatten, so steigert sich der erreichbare Kältegrad um so mehr.

Dieselbe Wärmemenge, welche beim Flüssigwerden eines festen Körpers gebunden wird, kehrt in den freien Zustand zurück, wenn er wieder erstarrt. Beim Wasser ist dies unter den gewöhnlichen Verhältnissen nicht direct wahrnehmbar, da das Gefrieren desselben ohne Aenderung der Temperatur geschieht. Wir erkennen es aber daran, daß, wenn eine gleichgroße wärmeentziehende Ursache auf Wasser und auf feste Stoffe von 0° andauernd einwirkt, die Temperatur der letzteren sich continuirlich unter 0° erniedrigt, während das Wasser die Temperatur von 0° erhält, bis es zu Eis erstarrt ist. Daß dies im Haushalte der Natur von großer Bedeutung sein müsse, leuchtet sofort ein. Die dem Gefrieren in der kalten Jahreszeit ausgesetzten großen Wassermassen arktischer und subarktischer Meere haben durch den Wechsel des Aggregatzustandes nach dieser Seite hin einen eben so großen Antheil an der Normirung der klimatischen Verhältnisse der Erdoberfläche, wie sie umgekehrt durch das Schmelzen des Eises der Steigerung der Wärme in der andern Jahreszeit entgegenwirken. Auf die Verhältnisse im Einzelnen findet diese Betrachtung dieselbe Anwendung wie im Großen, und giebt uns namentlich über manche agronomisch wichtige Fragen belehrende Auskunft. Eine directe Wahrnehmung des Freiwerdens von Wärme beim Gefrieren des Wassers gestattet letzteres, wenn man es veranstaltet, daß es im luftleeren Raume oder auch nur mit einer Oelschicht bedeckt unter Vermeidung jeder Bewegung auf —10° bis —12° erkaltet; giebt man ihm dann durch Erschütterung den Anstoß zum Erstarren, so beobachtet man zugleich mit dem Gefrieren eine Erhöhung der Temperatur auf 0°.

Mit andern Stoffen verglichen erscheint die latente Schmelzwärme des Eises sehr groß. Ist sie für letzteres = 79,25 gesetzt, so ist diejenige des Phosphors = 5,03, des Schwefels = 9,37, des Bleis = 5,37, des Jods = 11,7, des Wismuths = 12,64, des Cadmiums = 13,6, des Zinns = 14,25, des Silbers = 21,1, des Zinks = 28,13, des Chlornatriums = 40,7, des salpetersauren Natriums = 62,97.

Der Gefrierpunkt einer Salzlösung liegt unter 0°. Daher gefriert das Wasser des hohen Meeres von 1,0273 specifischem Gewicht erst bei —2°,55.

§. 44. Das tropfbar flüssige Wasser dient zur Vergleichung des specifischen Gewichts fester und flüssiger Körper, indem sein eigenes specifisches Gewicht als Einheit gesetzt wird. Zugleich dient das Gewicht eines Cubikcentimeters reinen Wassers von der Temperatur, wobei es am dichtesten ist, und unter dem mittleren Luftdrucke als Einheit des Grammengewichtes; 1000 Cubikcentimeter oder 1 Liter solchen Wassers wiegen also 1000 Gramm oder ein Kilogramm. Da ein Liter atmosphärischer Luft von 0° und bei 760 Millimeter Barometerstand 1,29366 Gramm wiegt, so ist das Gewicht des Wassers bei dessen größter Dichtigkeit fast genau das 773fache von demjenigen eines gleichen Volums Luft von 0°, oder das 817,9fache der Luft von 15° C. Mit Sauer-

stoffgas von 0° verglichen ist das Gewicht des Wassers 699,16, gegen Wasserstoffgas 11159,4 Mal so groß.

Auf die Molekular-Verhältnisse des Wassers, wie sie sich in den Capillaritätswirkungen, der Tropfenbildung u. s. w. zeigen, kann hier nicht weiter eingegangen werden; es darf aber nicht unbeachtet bleiben, daß ein genaues Studium gerade dieser Verhältnisse geeignet ist, Aufschluß über manche der wichtigsten Vorgänge in der Natur zu geben. — Daß das Wasser als hauptsächlichstes Lösungsmittel für feste, flüssige und gasförmige Stoffe wirkt, möge hier nur angedeutet werden. Bei jedem einzelnen Stoffe, den wir im Folgenden abhandeln, wird der Grad seiner Löslichkeit in Wasser besonders erwähnt werden müssen.

Die Zusammendrückbarkeit zeigt das Wasser in nur sehr geringem Grade. Für den Druck einer Atmosphäre beträgt die Volumsverminderung annähernd 1 Zwanzigtausendstel. Wenn also die Volumsverminderung mit Zunahme des Druckes gleichmäßig wüchse, so würde das Wasser auf dem Grunde des Meeres in einer Tiefe von 6000 Metern (unter dem Drucke von ungefähr 600 Atmosphären) um ungefähr $^1/_{35}$ dichter als an der Oberfläche sein, und es würde in dieser Tiefe bis über 70° C. erwärmt sein können, ohne daß dadurch seine Dichtigkeit bis zu derjenigen des nur unter dem Drucke der atmosphärischen Luft befindlichen Wassers von +4° C. sich verminderte.

Die Farbe des Wassers ist wie die des Eises blau. Man erkennt diese Farbe nach Bunsen's Vorschlag, wenn man ein etwa 2 Zoll weites und 6 Fuß langes Glasrohr mit einer Mischung von Kienruß und flüssigem Wachs innen schwärzt, so daß am unteren verschlossenen Ende ein schmaler Ring von $^1/_2$ Zoll Breite frei bleibt, einige kleine Stücken weißes Porcellan in das Rohr wirft, dasselbe darauf mit reinem Wasser füllt und nun durch dieses hindurchsieht, während das Rohr in eine weiße Porzellanschale gestellt ist; die Porzellanstücken erscheinen nicht weiß, wie es der Fall sein müßte, wenn das Wasser vollkommen farblos wäre, sondern rein blau. Bei freien Gewässern tritt die blaue Farbe um so deutlicher und intensiver hervor, je klarer und tiefer sie sind, wobei allerdings das Spiegelbild des klaren Himmels mitwirkend sein kann. Zeigen sie einen andern Farbenton, so erklärt sich derselbe aus der Beschaffenheit des Grundes oder aus gefärbten Stoffen, welche sich in dem Wasser theils suspendirt, theils gelöst befinden.

§. 45. Die Wärmeverhältnisse des Wassers nehmen unsere Aufmerksamkeit schon darum lebhaft in Anspruch, weil sie an den wichtigsten Vorgängen in der Natur betheiligt sind, und ihre Kenntniß namentlich auch zum Verständniß der meisten agronomischen Verhältnisse erforderlich ist.

Gegen das sonst allgemein gültige Gesetz, daß das Volumen einer Flüssigkeit von ihrer Schmelztemperatur an mit steigender Temperatur sich fortgesetzt ausdehnt, bietet das Wasser in der Nähe seines Gefrierpunktes eine auffallende Anomalie dar, da es nicht bei 0° sondern bei +4° C. das Maximum seiner Dichte hat, also von 0° bis zu +4° sein Volumen vermindert, und erst von da an bei weiterem Erwärmen

sich ausdehnt. Dabei entspricht dem geringen specifischen Gewichte desselben unter $+4^0$ nicht etwa größere Dünnflüssigkeit, die Consistenz nimmt vielmehr von höheren Temperaturen herab durch $+4^0$ hindurch bis zum Gefrierpunkt stetig zu, so daß man zu der Hypothese veranlaßt sein könnte, das Wasser sei zwischen $+4^0$ und 0^0 eine Auflösung von Eis in flüssigem Wasser.

Vergegenwärtigen wir uns den Vorgang beim allmäligen Erkalten der freien Gewässer, so muß, indem die Temperaturerniedrigung zunächst auf die Oberfläche wirkt, durch das Niedersinken der oberen kälteren und darum dichteren Schichten, an deren Stelle von unten her das wärmere Wasser emporsteigt, eine Circulation eintreten und die Temperaturunterschiede rasch ausgleichen. Dies setzt sich fort, bis das ganze Wasser die Temperatur des Dichtigkeitsmaximums angenommen hat; von da an hört die Circulation auf, und die Oberfläche erkaltet, bis sie gefroren ist, während am Boden jene Temperatur noch lange andauern, bei tieferen Gewässern sogar bis zum folgenden Frühjahre sich erhalten kann, noch besonders geschützt durch die Eisdecke, welche den Einfluß des Windes oder andere die Circulation befördernde Ursachen abhält. Wässerige Lösungen verhalten sich anders als reines Wasser, so daß auf das Meerwasser, bei welchem die Temperatur des Dichtigkeitsmaximums noch unter dem Gefrierpunkte liegt, jene Anomalie keine Anwendung hat. Bei dem Meere ist aber die größere Tiefe von Bedeutung, da hier die Eisbildung erst beginnen kann, wenn das aus der Tiefe emporgekommene Wasser bis zum Gefrierpunkte erkaltet ist.

Das Wärmeleitungsvermögen des Wassers ermittelte Despretz, indem er bei Wassersäulen von 1 Meter Höhe und 0,2 bis 0,4 Meter Durchmesser die oberste Schicht beständig durch heißes Wasser erneuerte: erst nach 30 Stunden wurde die Temperatur in allen Niveaus der Wassersäule stabil. Aus diesen Versuchen ergab sich das Wärmeleitungsvermögen des Wassers als $^1/_{95}$ von demjenigen des Kupfers oder $^1/_{39}$ des Eisens. Beim gewöhnlichen Erwärmen von Wasser oder andern Flüssigkeiten, indem ihnen die Wärme vom Boden des Gefäßes aus mitgetheilt wird, bedingt die aus der Dichtigkeitsdifferenz der unteren erwärmten Schichten gegen die oberen leicht erklärliche Circulation den beschleunigten Erfolg.

In der Wärmecapacität übertrifft das Wasser alle übrigen festen und flüssigen Körper, und mit den Gasen verglichen steht es darin nur dem Wasserstoffgase nach. Gleiche Gewichtsmengen verschiedener Stoffe brauchen, damit sie um dieselbe Anzahl Temperaturgrade erwärmt werden, ungleiche Quantitäten von Wärme, und vernrsachen, indem sie durch Mittheilung ihrer Wärme an andere Körper um eine bestimmte Anzahl Wärmegrade abgekühlt werden, einen jenem Verhältniß entsprechenden Erwärmungseffect. Theilen wir also z. B. die durch Verbrennung von 1 Gramm eines brennbaren Körpers erzeugte Wärmemenge gleichen Quantitäten Wasser und Quecksilber von 0^0 mit, so erhöht sich die Temperatur des Quecksilbers um 30 mal so viel Wärmegrade als diejenige des Wassers. Nach den Versuchen von Favre und Silber-

mann liefert 1 Gramm Holzkohle bei der Verbrennung 8080 Wärmeeinheiten, d. h. eine Verbrennungswärme, welche, 8080 Grammen Wasser mitgetheilt, dieses um 1° C. oder 808 Gramm Wasser um 10° erwärmt. Wird dieselbe Wärmemenge auf 8080 Gramm Queckſilber von 0° übertragen, ſo erhöht ſich deſſen Temperatur auf 30° C. Wir ſagen: die Wärmecapacität des Waſſers ſei die 30fache des Queckſilbers. Aus demſelben Verhältniß leitet ſich die Ausgleichung von Temperaturdifferenzen der beiden Stoffe her, wenn ſie bei ungleicher Temperatur mit einander gemiſcht werden, oder die Erwärmungsfähigkeit, welche ſie gegen andere kältere Körper zeigen. 1 Pfund Waſſer von 0° und 30 Pfund Queckſilber von 100° bieten, nachdem ſie, in innige Berührung mit einander gebracht, ihre Temperaturunterſchiede ausgeglichen haben, die Temperatur von 50° dar, alſo dieſelbe, welche eintritt, wenn 1 Pfund Waſſer von 0° und 1 Pfund Waſſer von 100° gemiſcht werden. — Zur Vergleichung der Wärmecapacitäten verſchiedener Körper nimmt man Waſſer als Einheit. Setzen wir, die Wärmemenge, welche nöthig iſt, um die Temperatur von 1 Gramm Waſſer um 1° C. zu erwärmen, = 1, ſo nennen wir die Zahl, welche die zur Hervorrufung deſſelben Effectes bei 1 Gramm eines andern Stoffes nöthige Wärme ausdrückt, deſſen ſpecifiſche Wärme. Da nun die Wärmecapacität des Waſſers 30 mal ſo groß iſt als diejenige des Queckſilbers, ſo iſt die ſpecifiſche Wärme des letzteren = $^1/_{30}$ oder = 0,033.

Bei allen Unterſuchungen über Wärmemengen und ihre Beziehungen zu Temperaturgraden kommt die Kenntniß von der ſpecifiſchen Wärme der an ſolchen Verhältniſſen concurrirenden Körper weſentlich in Betracht. Eine Anwendung von dieſer Kenntniß zu machen, hatten wir ſchon Veranlaſſung bei unſern Betrachtungen über die Verbrennungswärme, und noch weiter ſpeciell bei der Erörterung der Frage: welche Temperaturerhöhung des Bodens durch den Verweſungsproceß der darin befindlichen organiſchen Reſte zu erwarten ſei. Hiernach bedarf es keiner weiteren Ausführung der Betrachtungsweiſe, welche bei andern agronomiſchen zur Anwendung kommt. Daß das Waſſer durch ſeine ſpecifiſche Wärme im Großen und Einzelnen ein wichtiger Regulator der Temperaturverhältniſſe ſei, ergiebt ſich von ſelbſt, wenn wir ſeine Verbreitung auf der Erdoberfläche erwägen, und damit zuſammenhalten, daß ſeine ſpecifiſche Wärme ungefähr 5 mal ſo groß iſt als diejenige der verbreitetſten feſten mineraliſchen Stoffe. Zu einer erſchöpfenden Beleuchtung dieſer Verhältniſſe iſt aber die gleichzeitige Berückſichtigung der durch den Wechſel des Aggregatzuſtandes bedingten Wirkungen des Waſſers erforderlich. Nachſtehende Tabelle giebt eine Zuſammenſtellung der ſpecifiſchen Wärme verſchiedener feſter und flüſſiger Körper:

Name der Substanz	Spec. Wärme, diejenige des Wassers = 1000 gesetzt
Holzkohle	241,5
Steinkohle	200,9
Diamant	146,9
Graphit	197,0
Schwefel	163,0
Phosphor	174,0
Arsenik	81,4
Jod	54,1
Eisen	113,8
Zink	95,5
Kupfer	95,2
Messing	93,8
Silber	57,0
Blei	31,4
Zinn	56,2
Platin	32,4
Gold	32,4
Quarz	188,0
Corund (Thonerde)	194,0
Thon	185,0
Gyps	273,0
Kohlensaurer Kalk	205,0
Bitterspath	218,0
Feldspath	191,0
Hornblende	195,0
Eisenglanz	169,0
Magneteisen	164,0
Eisenoxyd	170,0
Magnesium	250,0
Mangan	122,0
Natrium	293,0
Natronsalpeter	278,0
Kalium	166,0
Kalisalpeter	239,0
Glas	177,0 bis 197,0
Alkohol	644,0

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Wenn bei einem festen Körper verschiedene Dichtigkeitszustände existiren, so entspricht der dichteren Modification die geringere specifische Wärme. Ebenso erhöht sich dieselbe sowohl bei festen wie bei flüssigen Körpern mit der Temperatur. Wasser z. B. von 100° hat eine specifische Wärme = 1,013, bei 180° ist sie bis 1,0364 gestiegen. Während sie beim Platin zwischen 0° und 100° = 0,0335 ist, hat dasselbe Metall zwischen 0° und 1500° die mittlere specifische Wärme von 0,03938. Beim Eisen ist sie zwischen 0° und 100° = 0,1098, zwischen 0° und 300° = 0,1218. Beim Queckfilber ist sie zwischen 0° und 100° = 0,033, zwischen 0° und 300° = 0,035. Beim Kupfer beträgt

sie innerhalb jener beiden Temperaturintervalle resp. 0,0949 und 0,1013; beim Glas 0,177 und 0,190.

Daß dem tropfbarflüssigen Zustande eines und desselben Körpers eine höhere specifische Wärme als dem festen zukommt, zeigt sich beim Wasser ganz besonders auffallend; denn die spec. Wärme des Eises ist = 0,502. Beim festen Schwefel ist sie = 0,2026, in seinem geschmolzenen Zustande ist sie zwischen 120° und 150° = 0,234. Dagegen haben die Körper in Gasform meistens eine geringere spec. Wärme als im flüssigen Zustande. Beim Wasserdampf ist sie = 0,475, beim Alkohol vermindert sie sich, indem derselbe Dampfform annimmt, von 0,644 auf 0,451; beim Aether von 0,503 auf 0,481; beim Schwefelkohlenstoff von 0,329 auf 0,1575; beim Benzin von 0,450 auf 0,3754. Dagegen steigt sie beim Terpentinöl von 0,426 auf 0,506.

Die Menge von Wärme, welche ein gasförmiger Körper braucht, damit seine Temperatur um einen gewissen Grad erhöht werde, ist eine verschiedene, je nachdem das Gas sich in einem abgeschlossenen Raum befindet, sein Volum also während der Erwärmung ungeändert bleibt und die Spannkraft zunimmt, oder ob dasselbe sich ungehindert ausdehnen kann. Wir unterscheiden darnach die specifische Wärme der Gase bei constantem Volumen und diejenige bei constantem Druck. Letztere ist kleiner als jene, da mit der Ausdehnung die spec. Wärme der Gase wächst. Hierauf beruht das Freiwerden der Wärme beim Comprimiren eines Gases, und die Temperaturerniedrigung, welche es durch Wärmebindung erleidet, wenn es sich, ohne von außen her Wärme mitgetheilt zu erhalten, ausdehnt. Nennen wir die Anzahl Temperaturgrade, um welche eine Luftmasse bei unverändertem Drucke, also so, daß sie sich ungehindert ausdehnen kann, erwärmt wird, t, und die Anzahl Temperaturgrade, um welche sie sich dann durch Zusammendrücken auf ihr ursprüngliches Volumen weiter erwärmen würde, t', so drückt $t + t'$ die Zahl der Temperaturgrade aus, um welche sich dieselbe Luftmasse erwärmen würde, wenn sie bei constantem Volumen eine eben so große Wärmemenge empfängt, als zu ihrer Erwärmung bei constantem Drucke um t Grade erforderlich war. Die spec. Wärme c bei constantem Drucke verhält sich daher zur spec. Wärme c' bei constantem Volumen wie $t + t'$ zu t, es ist also $\frac{c}{c'} = \frac{t+t'}{t}$. Durch Betrachtungen, welche Dulong aus der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles in der Luft herleitete, glaubte er für den Werth des Quotienten $\frac{c}{c'}$ die Zahl 1,421 gefunden zu haben; Masson fand auf anderem Wege die Zahl 1,419.

Regnault's Versuchsresultate über die spec. Wärme der Gase sind folgende:

Name des Gases	Specifische Wärme bei constantem Drucke	
	für gleiche Gewichte	für gleiche Volumina
Atmosphärische Luft .	0,2375	0,2375
Sauerstoff	0,2175	0,2405
Wasserstoff	3,4090	0,2359
Stickstoff	0,2438	0,2370
Stickstoffoxyd . . .	0,2315	0,2406
Kohlenoxyd	0,2479	0,2399
Chlor	0,1214	0,2962
Stickstoffoxydul . . .	0,2238	0,3413
Kohlensäure	0,2164	0,3308
Wasserdampf . . .	0,4750	0,2950

Auf das Verhältniß, welches zwischen der specifischen Wärme und den Atomgewichten der Elemente besteht und welches zuerst von Dulong und Petit nachgewiesen wurde, ist schon früher (§. 10) aufmerksam gemacht worden.

§. 46. Der Wasserdampf. Die alltägliche Erfahrung lehrt, daß das Wasser bei allen Temperaturgraden, selbst unter 0°, also auch im festen Zustande, fähig ist, gasförmigen Zustand anzunehmen. Wir nennen diesen Uebergang das Verdampfen. Die Menge von Wasser, welches in einem bestimmten Raume verdampfen kann, oder die Quantität von Wassergas, die in diesen Raum hineingeht, wächst mit der Temperatur, ist überhaupt nur von dieser, nicht aber davon abhängig, ob der Raum schon mit irgend einem Gase gefüllt, oder ob er luftleer ist. Nur auf die Schnelligkeit der Verdunstung ist die Abwesenheit anderer Gase, sofern diese die Ausbreitung des Wassergases hindern, von Einfluß.

Zur Unterscheidung der gasförmigen Körper, die bei dem gewöhnlichen Luftdruck nur des luftförmigen Zustandes fähig sind, von denen, die aus flüssigen und festen Körpern durch Verdampfung entstehen, nennen wir letztere Dämpfe, und sprechen also von Wasserdampf, Quecksilberdampf, Salmiakdampf ꝛc. Enthält die atmosphärische Luft oder ein abgeschlossener Raum das Maximum von Dampf, welches bei der vorhandenen Temperatur darin aufgenommen werden kann, so nennen wir diesen Zustand Dunstsättigung, und den Dampf gesättigten Dampf.

Wird der für eine bestimmte Temperatur gesättigte Wasserdampf außer Berührung mit Wasser noch weiter erhitzt, so heißt er ungesättigter oder überhitzter Dampf. Solcher überhitzter Dampf, dargestellt z. B. indem man Wasser kocht und die Dämpfe durch Röhren, welche eine höhere Temperatur als 100° haben, hindurchgehen läßt, dient häufig als Hülfsmittel der Uebertragung dieser höhern Temperatur auf Flüssigkeitsgemische oder andere Körper. Ungesättigter Dampf läßt sich durch Zusammendrückung auf das Maximum von Spannkraft für

die vorhandene Temperatur bringen. Darüber hinaus zusammengedrückt verdichtet sich daraus, wie überhaupt aus gesättigtem Dampfe, ein entsprechender Theil tropfbarflüssig.

Die Menge des in einem bestimmten Raume enthaltenen Dampfes kann aus der Größe seiner Spannkraft bemessen werden. Lassen wir in den Raum oberhalb des Quecksilbers in einem Barometer einen Tropfen Wasser aufsteigen, so verdampft ein der Größe des Raumes und der Temperatur entsprechender Theil desselben; die Dämpfe drücken das Quecksilber um eine gewisse für jede Temperatur bestimmte Anzahl von Millimetern herab; ihre Spannkraft entspricht dem Drucke einer Quecksilbersäule von dieser Höhe. Ist die Temperatur diejenige, wobei das Wasser an der Luft kocht, so sinkt das Quecksilber in dem Barometerrohre bis zum Niveau des Quecksilbers außerhalb des Rohres herab; es entspricht also dann die Spannkraft des Wasserdampfs genau dem Drucke der Atmosphäre. Erscheint uns hiernach überhaupt der Siedepunkt als diejenige Temperatur, wobei die Spannkraft des gesättigten Wasserdampfes dem auf das erhitzte Wasser wirkenden Drucke gerade das Gleichgewicht hält, so versteht es sich von selbst, daß im luftverdünnten Raume das Wasser bei geringerer Temperatur kocht, als an der freien Luft, und daß die Temperatur des an der freien Luft siedenden Wassers nach dem Barometerstande sich ändert, daß also z. B. in Höhen über dem Meeresniveau, wo der Barometerstand 525,45 Millimeter ist, das Wasser bei 90° als derjenigen Temperatur kocht, für welche die Tension der Wasserdämpfe dem Drucke einer Quecksilbersäule von 525,45 Millimetern das Gleichgewicht hält. — Erhitzen wir Wasser in einem geschlossenen Gefäße, aus welchem die Dämpfe nicht entweichen können, so steigt die Spannkraft derselben jenseits der Temperatur von 100° über den Druck der Atmosphäre und erhöht den Siedepunkt des Wassers; das Wasser kocht nur so lange, bis der Raum oberhalb des Wassers mit Dampf von der diesem höheren Temperaturgrade entsprechenden Spannkraft gefüllt ist. Wasserdampf von stärkerer Spannung ist also zugleich solcher von einer höheren Temperatur, als derjenige, welcher aus einem offenen oder mit offenen Räumen in Verbindung stehenden Gefäße sich entwickeln läßt. Die Anwendung der Spannkraft der Wasserdämpfe als bewegende Kraft und zur Uebertragung von Wärme, ebenso umgekehrt die Benutzung des luftverdünnten Raumes, um das Kochen bei verminderter Temperatur möglich zu machen, gehören zu den wichtigsten Hülfsmitteln der neueren Technik, und haben sich insbesondere auch der Landwirthschaft dienstbar erwiesen. Die Dampfmaschinen helfen uns dreschen, Häcksel schneiden, mahlen, Wasser heben und werden schon vielerorts benutzt, um den Pflug zu bewegen. Die Wärme des nur mäßig gespannten Dampfes haben wir schon lange beim Branntweinbrennerei-Betriebe verwerthet; der stärker gespannte Dampf verhilft uns dazu, die Knochen in ein sicher wirkendes Düngungsmaterial umzuwandeln. Die Einführung der Vacuumpfanne in den Zuckerfabrikationsbetrieb hat alle Hindernisse beseitigt, welche der ausgebreiteten Cultur der Zuckerrübe sich so lange entgegengestellt.

Da, wie ſchon bemerkt, die Menge von Waſſerdampf, welche die Luft aufnehmen kann, mit der Temperatur ſteigt, ſo muß, wenn mit Waſſerdampf geſättigte Luft abgekühlt wird, ein Theil des Waſſerdampfes ſich zu tropfbar flüſſigem Waſſer verdichten. Aus Tabellen, welche die Spannkraft und Dichtigkeit des Waſſerdampfes bei den verſchiedenen Temperaturen angeben, läßt ſich leicht berechnen, wieviel Waſſer aus geſättigter Luft auf dieſe Weiſe abgeſchieden werden muß. Ebenſo ergiebt ſich aus dieſen Tabellen die Abhängigkeit der auf Verdampfung von Waſſer und Verdichtung von Waſſerdampf beruhenden meteoriſchen Proceſſe von dem Wechſel der Temperatur, mag dieſer nun local oder durch die Beſchaffenheit der von andern Orten herbeigeführten Luft ſein.

Die nächſte Urſache der Dampfbildung haben wir darin zu ſuchen, daß den Molekülen des Waſſers ſchon von vornherein die der Tenſion der Dämpfe für die vorhandene Temperatur entſprechende Repulſivkraft innewohnt; dieſe wird aber innerhalb der Flüſſigkeit, welche gewiſſermaßen einen Raum von vollkommener Dunſtſättigung repräſentirt, durch die allſeitige Rückwirkung der Waſſermoleküle auf einander überwunden, ebenſo von einer Waſſeroberfläche, welche mit einem dunſtgeſättigten Raume in Berührung iſt, durch die Rückwirkung der Moleküle des dampfförmigen Waſſers auf diejenigen der Waſſeroberfläche. In dem Maße, als dieſe Rückwirkung fehlt, wird die das Waſſer unmittelbar berührende Schicht jenes Raumes Waſſerdampf aufnehmen, bis ſie geſättigt iſt. War der Raum luftleer, ſo breitet ſich darin der Dampf, ebenſo wie jedes andere Gas, mit rapider Schnelligkeit nach allen Seiten aus, die Verdampfung ſetzt ſich ſogleich weiter fort, und der Proceß wiederholt ſich, verlangſamt aber mit der Annäherung an den Punkt der Dunſtſättigung des Raumes. Iſt der Raum mit Luft gefüllt, ſo hemmt dieſe die Ausbreitung (Diffuſion) der an der Berührungsfläche mit Waſſer ſich bildenden Dampfſchichten, und verurſacht daher eine entſprechende Verzögerung der Verdampfung. Dieſes Hemmniß fällt weg, wenn durch Bewegung der Luft an der Oberfläche des Waſſers dieſer in jedem Momente eine neue Schicht trockener Luft zugeführt wird; es iſt daher begreiflich, daß der Wind ſo ungleich ſtärker austrocknend wirkt als ruhige Luft von gleicher Wärme und Feuchtigkeit.

Nicht nur eine eigentliche Waſſeroberfläche, ſondern auch der pflanzliche und thieriſche Organismus, der feuchte Erdboden und alle mit Waſſer getränkten oder befeuchteten feſten Körper ſind Verdunſtungsherde nach Maßgabe der Verdampfungsbedingungen, welchen das dieſelben tränkende Waſſer ausgeſetzt iſt. Vergrößerung der abdunſtenden Oberfläche, geſteigerte Wärme, Trockenheit und Bewegung der mit ihr in Berührung kommenden Luft ſind auch hier die Bedingungen der beſchleunigten Verdampfung. Daß dieſe Verhältniſſe die wichtigſten Naturvorgänge berühren, und zu den die geiſtige Beſchäftigung jedes denkenden Landwirths ganz beſonders in Anſpruch nehmenden Gegenſtänden gehören, bedarf wohl keiner näheren Ausführung.

Inwiefern die Rückkehr des Waſſers aus dem gasförmigen Zuſtande in den flüſſigen (oder ſofern die Temperatur unter 0° iſt, in den feſten)

durch Temperaturerniedrigung, ebenso durch Beschränkung des denselben fassenden Raumes geschieht, geht aus dem Früheren hervor. Ist der Verdichtungsherd eine feste Oberfläche, z. B. die kalten Fensterscheiben eines Zimmers mit wärmerer und feuchter Luft, oder ein sich mit nächtlichem Thau bedeckender Gegenstand im Freien, so erscheint das verdichtete Wasser zuerst in feinsten Tröpfchen, welche sich bei Fortsetzung des Condensationsprocesses vergrößern und zuletzt zusammenfließen. Findet dagegen die Verdichtung mitten in der Luft statt, so sind es nicht eigentliche Tröpfchen, welche sich bilden, sondern Bläschen, deren äußerst feine Hülle aus flüssigem Wasser, der Inhalt aus Luft besteht. Wegen der im Verhältniß der kleinen Wassermenge jeden Bläschens großen Oberfläche derselben werden sie von der Luft viel leichter getragen, als wenn dieselbe Wassermasse keine Luft einschlösse, also wirkliche Tropfenform hätte. Aus solchen Bläschen besteht der Qualm über heißem Wasser, überhaupt das, was im gewöhnlichen Leben oft fälschlich Dampf genannt wird, wenn es auch schon durch die Art seiner Sichtbarkeit sich als ein nicht gasförmiger Körper zu erkennen giebt, ferner der Nebel und die Wolken. Kratzenstein bestimmte die Dicke der Wasserhülle von Qualmbläschen, deren Durchmesser $^1/_{3600}$ Zoll betrug, zu etwa $^1/_{40000}$ Zoll. Durch Zusammenstoßen der Bläschenwandungen bilden sich Tropfen; dasselbe ist die Folge der Verdickung der Bläschenwandungen durch fortgesetzte Verdichtung von Wasserdampf auf denselben, kann aber vielleicht auch durch elektrische und andere Ursachen bewirkt werden. Ist die Temperatur, bei welcher sich Wasserdampf verdichtet, unter 0°, so bildet sich, je nach den besonderen Verhältnissen, unter denen es geschieht, Schnee, Reif oder Hagel.

Als eine die Tension der Dämpfe beschränkende oder ganz aufhebende mechanische Ursache kann die von andern Stoffen ausgehende Anziehungskraft zum Wasser wirken. An festen Oberflächen, welche mit Wasserdampf in Berührung kommen, verdichtet sich derselbe in mehr oder minder bemerkbarem Grade, wenn auch die Oberfläche glatt ist und die Temperatur des Dampfes hat, oder selbst noch etwas wärmer ist. Wenn auch das unter solchen Umständen condensirte Wasser nicht direct sichtbar und überhaupt seine Menge unwägbar klein ist, so verräth es sich doch auf andere Weise, z. B. bei Anstellung gewisser elektrischer Versuche, welche nicht gelingen, wenn die dazu in Anwendung kommenden Apparate mit dem dünnsten Feuchtigkeitshauche überzogen sind. Mit Vergrößerung der Oberfläche steigert sich der Effect; daher ist die Verdichtung von Wasserdampf in porösen und pulverförmigen Stoffen schon durch die Gewichtsvermehrung nachzuweisen, welche sie erfahren, wenn man sie trocken gewogen hatte, und die Abwägung wiederholt, nachdem sie gewöhnlicher, d. i. wasserdampfhaltiger Luft ausgesetzt waren. Diese Eigenschaft fester Stoffe, bemerkbare Mengen von Wasserdampf zu verdichten, nennt man Hygroscopicität, und das so verdichtete Wasser heißt hygroscopisches. Bei organischen Körpern giebt sich die Hygroscopicitätswirkung durch Geschmeidigwerden und besonders durch Volumenvermehrung (das Quellen des Holzes), oder, wenn diese eine einseitige

ist, durch Formveränderung und Bewegungserscheinungen zu erkennen, so z. B. bei den in feuchter Luft sich spiralförmig aufrollenden Grannen mancher Samen. — Ebenso wie ein hygroscopischer Körper aus der Luft Feuchtigkeit aufnimmt, so behält er, wenn er durchnäßt war, beim Austrocknen an der Luft eine dem Feuchtigkeitsgrade der letzteren und seiner Hygroscopicität entsprechende Menge von Wasser zurück. Bei allen Quantitätsbestimmungen, namentlich poröser, pulverförmiger und organischer Substanzen ist die hygroscopische Feuchtigkeit sorgfältig zu berücksichtigen. Nicht selten beträgt sie über 10 Procent, ohne daß der Stoff dadurch feucht erscheint. — Es ist wohl nicht zu bezweifeln, daß durch Vermittelung von Hygroscopicitätswirkungen im Boden den besonders auf trockenen Standort angewiesenen Pflanzen ein Theil des Wassers, dessen sie bedürfen, zugeführt wird. Auch dürfen wir die Wurzelhaare als Organe der Pflanzen ansehen, welche dazu bestimmt sind, hygroscopisches Wasser aus ihrer Umgebung aufzunehmen. Ferner sei hierbei daran erinnert, daß, wenn im Boden feuchte Erdschichten sich unter trockenen oder umgekehrt befinden, der an der feuchten Stelle sich bildende Wasserdampf zu den Lufträumen der trockenen Region dringt, und hier den erdigen oder humosen Gemengtheilen des Bodens eine mit Feuchtigkeit gesättigte Luft darbietet.

§. 47. Ist eine Flüssigkeit bis zu dem Temperaturgrade erwärmt, wobei die Spannkraft der Dämpfe dem auf ihr ruhenden Drucke das Gleichgewicht hält, so verursacht jede weitere Mittheilung von Wärme die Erscheinung des Siedens oder Kochens. Dasselbe besteht darin, daß nicht mehr nur an der Oberfläche, sondern auch im Innern der Flüssigkeit, besonders zunächst an der Stelle, wo derselben von der erhitzten Gefäßwandung aus die Wärme mitgetheilt wird, sich Dämpfe bilden, welche wie Luftblasen in der Flüssigkeit emporsteigen und die Erscheinung des Aufwallens verursachen. Die Spannkraft des Wasserdampfes entspricht bei 100° dem Druck einer Quecksilbersäule von 760 Millimeter, und der bei dieser Temperatur gesättigte Dampf nimmt den beinahe 1700fachen Raum des tropfbarflüssigen Wassers ein. 760 Millimeter ist der mittlere Barometerstand im Niveau des Meeres, und 100° C. die Temperatnr, wobei das Wasser bei diesem Barometerstande an der freien Luft kocht. Ein Sinken des Barometerstandes auf 746,5 Millimeter erniedrigt den Siedepunkt schon um einen halben Grad, während umgekehrt ein Steigen auf 773,71 ihn um einen halben Grad erhöht. Mit der Erhebung über den Meeresspiegel erniedrigt sich der Siedepunkt des Wassers, so daß z. B. in einer Höhe, wo das Barometer einen Stand von nur 525,45 Millimetern zeigt, das Wasser schon bei 90° kocht. Sofern der auf das Wasser wirkende Druck keine Aenderung erleidet, bleibt die Temperatur in der siedenden Flüssigkeit dieselbe, welche bei Beginn des Kochens beobachtet wurde. Gesteigerte Mittheilung von Wärme beschleunigt nur das Kochen, und ebenso zeigt der sich entwickelnde Dampf auch nur dieselbe Temperatur. Die zugeführte Wärme bewirkt also nur bis zum Beginn des Kochens eine Temperaturerhöhung; von da an besteht ihre Leistung ausschließlich darin, daß sie Wasser von 100°

in Dampf von dieſer Temperatur verwandelt. Die zur Dampfbildung verwendete Wärme wird hierbei, ebenſo wie diejenige, welche zum Schmelzen des Eiſes dient, latent. Es beruht alſo der dampfförmige Zuſtand des Waſſers nur auf dem Gebundenſein einer beſtimmten Menge von Wärme. Dieſe kehrt mit der Verdichtung des Dampfes zu tropfbarflüſſigem Waſſer wieder in den freien Zuſtand zurück, was wir daran leicht erkennen können, daß in heißen Waſſerdampf gehaltene kalte Körper ſich erwärmen, während ſich zu gleicher Zeit Waſſer an ihnen verdichtet. Die bei der Bildung des Waſſerdampfes latent werdende Wärme beträgt das 540fache von derjenigen, welche nöthig ſein würde, die Temperatur des gleichen Gewichtes Waſſer um 1° C. zu erhöhen. In dieſem Sinne iſt es alſo zu verſtehen, wenn man ſagt, die latente Wärme des Waſſers iſt = 540, oder der Waſſerdampf enthält 540 Wärmeeinheiten gebunden. Sofern wir die ſpecifiſche Wärme des Waſſers zwiſchen 0 und 100° als annähernd conſtant anſehen dürfen, iſt in jener Zahl zugleich ausgedrückt, daß zur Verwandlung von 1 Gramm Waſſer von 100° in Waſſerdampf von derſelben Temperatur dieſelbe Wärmemenge erforderlich iſt, durch welche 5,4 Gramm Waſſer von 0 bis 100° erwärmt werden. Mit andern Dämpfen verglichen, erſcheint die latente Wärme des Waſſerdampfes ſehr groß: Brix fand ſie für Alkoholdampf = 214, für Schwefeläther dampf = 90, für Citronenöldampf = 80, für Terpentinöldampf = 74. Vergleichen wir dieſe Zahlen mit den ſpecifiſchen Gewichten derſelben Dämpfe, ſo erſcheint ein annähernd zutreffendes umgekehrtes Verhältniß zwiſchen beiden; es würden demnach gleiche Volumina geſättigten Dampfes für alle Flüſſigkeiten bei der Temperatur des Siedepunktes dieſelbe Menge latenter Wärme enthalten.

Wenn eine Flüſſigkeit verdampft, ohne daß ihr Wärme zugeführt wird, ſo iſt ſie auf ihre eigene freie Wärme und diejenige ihrer nächſten Umgebung angewieſen, um den ſich bildenden Dampf mit der nöthigen Menge latenter Wärme zu verſorgen; ihre Temperatur muß ſich alſo nach Maßgabe der Reichlichkeit der Dampfbildung und um ſo mehr erniedrigen, je weniger ſie für dieſen Verluſt aus ihrer Umgebung Erſatz bekommt. Letzterer iſt natürlich um ſo geringer, in je kürzerer Zeit eine gewiſſe Menge von Dampf gebildet wird. Geht die Verdampfung im luftleeren Raume vor ſich, z. B. unter der evacuirten Glocke der Luftpumpe, und wird der gebildete Dampf ſofort durch Schwefelſäure, welche ſich in einem beſonderen flachen Gefäße zugleich unter der Glocke befindet, gebunden, ſind alſo die Bedingungen einer beſchleunigten Verdampfung und der möglichſten Ausſchließung wärmemittheilender Körper erfüllt, ſo läßt ſich leicht eine Erniedrigung der Temperatur des Waſſers bis zu 0° herab erreichen, ſelbſt wenn der Verſuch bei Sonnenwärme angeſtellt wird, und bei gehöriger Leiſtung der Luftpumpe erzielt man ſogar ein Gefrieren des Waſſers, was wegen der dabei freiwerdenden Wärme allein ſchon einer Temperaturerniedrigung von 79,5 Graden gleichzuſetzen iſt. — Die Verdampfung an der Luft macht aus den früher entwickelten Gründen das Hinzutreten verhältnißmäßig großer Luftmengen zu dem Waſſer nöthig, welche, indem ſie ihre Wärme an das Waſſer abgeben,

der Temperaturerniedrigung desselben entgegenwirken. Würde sich die Luft hierbei mit Wasserdampf sättigen, also zu der Wasseroberfläche gerade nur so viel Luft als dem entspricht hinzutreten, auch jede anderweitige Mittheilung von Wärme aus der Umgebung abgeschnitten sein, so ließe sich die resultirende Temperaturerniedrigung berechnen, und zwar nicht nur für trockene Luft, sondern auch für jeden Feuchtigkeitsgrad derselben. Enthält die Luft schon die Hälfte des Wasserdampfes, welchen sie für die vorhandene Temperatur aufnehmen kann, so muß gerade doppelt so viel hinzutreten, um ein bestimmtes Quantum Wasser zum Verdampfen zu bringen, als wenn sie absolut trocken ist, der Abkühlungseffect also geringer werden. Auf der Beobachtung der Größe des letzteren neben zugleich beobachteter Lufttemperatur und Barometerstand beruht der Gebrauch des Psychrometers, eines der bequemsten Mittel, welche wir anwenden, den Gehalt der Luft an Wassergas zu bestimmen. Es besteht aus 2 an einem Gestelle frei hängend angebrachten Thermometern, welche in Zehntel-Grade getheilt sind und unter einander genau übereinstimmen; die Kugel des einen ist mit feiner Leinwand umwunden, welche dauernd benetzt erhalten wird, während die andere trocken bleibt, also die wirkliche Lufttemperatur anzeigt. Aus der Temperaturdifferenz zwischen beiden Thermometern unter Berücksichtigung des Barometerstandes berechnet sich der Druck des in der Luft vorhandenen Wasserdampfes. Um die etwas ausführliche Berechnung zu ersparen, sind Tabellen entworfen, nach denen dann aus den beobachteten Daten der Feuchtigkeitsgehalt der Luft leicht gefunden werden kann. Für regelmäßige Beobachtung der Luftfeuchtigkeit sollte sich jeder wissenschaftlich gebildete Landwirth um so mehr interessiren, als der Feuchtigkeitszustand der Luft zu den vorzüglichsten Bedingungen der bevorstehenden Witterungszustände gehört.

Gleichwie an einem befeuchteten Thermometer, so bemerken wir auch an jedem anderen der Luft ausgesetzten Körper eine der Reichlichkeit der Verdunstung entsprechende Abkühlung. Halten wir die feuchte Hand in die Luft, so erfahren wir durch das Kältegefühl an der dem Winde zugekehrten Seite die Windesrichtung. Kommen wir aus dem Bade, so beeilen wir uns mit dem Abtrocknen, damit unsere Körperoberfläche durch die Verdunstung des an ihr adhärirenden Wassers nicht zu viel Wärme verliere. Nebelige Luft erscheint kalt, weil das Wasser der Nebelbläschen, welche unsere Haut berühren, hier verdampft. Die feuchtere Wand eines Zimmers ist allerdings wenigstens darum, weil sie die kältere ist, der Herd einer Verdichtung von Wasserdampf aus der Luft des Zimmers, ähnlich wie die Oberfläche einer ins Zimmer gebrachten Flasche mit frischem Wasser, ihre Feuchtigkeit ist aber zugleich umgekehrt die Ursache, daß sie sich schwieriger erwärmt. Analog diesem Verhältnisse erklärt sich am einfachsten und richtigsten die Wirkung der Wälder auf das Klima, also namentlich auf Ausgleichung der Temperaturextreme und gleichmäßigere Vertheilung der wässerigen Niederschläge. Die spanischen Alkarazzas sind Wassergefäße aus porösem Thon, dessen Oberfläche beständig feucht ist, und daher eine dauernde Erniedrigung des darin befindlichen

Wassers um ungefähr ebensoviel Temperaturgrade bewirkt, wie wir bei den psychrometrischen Versuchen an dem feuchten Thermometer beobachten. Der feuchtere Boden ist nicht nur wegen der größeren Wärmecapacität des Wassers, sondern namentlich auch darum der kühlere, weil die Menge des durchschnittlich von ihm verdunstenden Wassers die größere ist. Exponiren wir gleiche Oberflächen desselben Bodens mit verschiedenem Feuchtigkeitsgehalte der Luft, so beobachten wir, daß die mit ihrer halben wasserhaltenden Kraft durchnäßte Erde in einer gewissen Zeit mindestens eben so viel Wasser abdunstet als eine gleich große Wasserfläche, und daß mit fortgesetzter Abtrocknung die ferner abdunstenden Wassermengen immer geringer werden, namentlich nachdem die obersten Schichten soweit ausgetrocknet sind, daß ihre Capillaritätswirkung nach unten aufgehoben oder wenigstens sehr beschränkt ist. Die Unterscheidungen von kaltem und warmem Boden, kaltem und warmem Dünger sind allerdings bisher durch thermometrische Vergleichungen wenig motivirt worden, eines genaueren Temperaturnachweises bedarf es aber nicht, um uns die Ueberzeugung zu gewähren, daß die Beziehung eine begründete sei, sofern der Unterschied auf einem ungleichen Feuchtigkeitsgehalte oder auf Herstellung der Bedingungen eines solchen beruht. Um einem nahe liegenden Mißverständnisse zu begegnen, sei hierbei ausdrücklich noch darauf aufmerksam gemacht, daß Alles, was auf Verdunstung der Bodenfeuchtigkeit hinwirkt, also namentlich auflockernde Bearbeitung des Bodens, Unterbringung lockernden Düngers ꝛc., die Temperatur der Bodenoberfläche zwar vorübergehend deprimirt, dafür aber nachhaltig um so erwärmender wirkt, als die Abtrocknung herbeigeführt wird. Je größer die Luftwärme und die directe Wirkung der Sonnenstrahlen ist, um so größer zeigt sich der Temperaturunterschied zwischen feuchten und trockenen Oberflächen. Hiervon giebt den auffälligsten Beleg der heiße Wüstensand gegenüber der Temperatur des vom tropischen Regen durchtränkten Bodens, an welchen Verschiedenheitswirkungen freilich das Latentwerden von Wärme durch Verdampfung nicht allein, sondern gemeinsam mit der Differenz der specifischen Wärme zwischen Wasser und erdigen Substanzen betheiligt ist. Das Gesammtresultat der durch die Wasserverdunstung bedingten Deprimirung der Temperatur an der gesammten Erdoberfläche läßt sich ermessen aus der Reichlichkeit der jährlichen wässerigen Niederschläge, da diese der Gesammtverdunstung entsprechen. — Für die Wärmeökonomie des menschlichen und thierischen Körpers ist die Bildung von Wasserdampf an der Oberfläche des Körpers und in den Lungen, also die Menge des durch Transspiration und Respiration verdunsteten Wassers, von der größten Bedeutung. Sie ist das wichtigste Hülfsmittel der Regulirung der Temperatur, welche ja beim Menschen und den warmblütigen Thieren auf einem constanten Niveau erhalten werden muß, während die Erzeugung der Wärme durch den Stoffumsatz im Körper und ihre directe Mittheilung von der Oberfläche des Körpers an die Umgebung fortwährenden Schwankungen unterworfen sind. Da nun die Verdunstung durch Haut und Lungen, je nachdem sie gehemmt oder gefördert ist, in dem einen oder dem andern Sinne wirkt und dadurch einen großen

Antheil an der Herstellung des normalen Verhältnisses hat, so macht sich jede Störung jener Functionen sofort geltend für das Wohlbefinden des Organismus, und dieses muß nothwendig durch gewisse darauf bezügliche extreme Zustände in der Beschaffenheit der Luft, welche mit dem Körper in Berührung kommt und von demselben eingeathmet wird, nachtheilig alterirt werden. Die Rückwirkung der von den Blättern der Pflanzen stattfindenden Verdunstung auf die Temperaturverhältnisse dieser Organe und der ganzen Pflanze ist als selbstverständlich anzusehen, unsere speciellere Kenntniß hiervon läßt aber noch Vieles zu wünschen übrig.

Je niedriger der Siedepunkt einer Flüssigkeit liegt, ein um so sichereres Hülfsmittel gewährt sie uns, durch ihre Verdampfung niederere Temperaturgrade hervorzubringen. Durch verdampfenden Schwefeläther, dessen Siedepunkt bei 37°,8 liegt, können wir größere Mengen Wasser zum Gefrieren bringen. Mittelst tropfbarflüssiger schwefliger Säure, welche schon bei —10° kocht, läßt sich das paradoxe Experiment ausführen, Wasser in einer glühenden Platinschale zum Gefrieren zu bringen. Die größten bekannten Kältegrade lassen sich durch Verdampfung flüssiger Kohlensäure und flüssigen Stickstoffoxyduls hervorbringen. Erstere kocht bei —78° C. und ihre Spannkraft beträgt bei +19° C. 57 Atmosphären. Stickstoffoxydul, welches bei —87°,9 kocht und bei —100° erstarrt, gestattet durch sein Verdampfen eine Temperaturerniedrigung von —115° C. Verschiedene niedrig siedende Flüssigkeiten finden praktische Anwendung zur künstlichen Eiserzeugung.

§. 48. Ebenso wie die latente Wärme des flüssigen Wassers beim Gefrieren wieder frei wird, so verliert auch diejenige der Wasserdämpfe ihre gebundene Form, wenn dieselben in den flüssigen Zustand zurückkehren. Wir überzeugen uns hiervon durch die erwärmende Kraft der Dämpfe, welche dem zu ihrer Bildung erforderlichen Wärmeverbrauch genau entspricht. Wenn auch bei der Verdichtung von Wasserdämpfen durch Berührung mit kalten Gegenständen keine Erhöhung der Temperatur über ihre eigene möglich ist, so können sie doch andere Stoffe bis zu ihrem eigenen Temperaturgrade erwärmen. Leiten wir die Dämpfe aus kochendem Wasser in Wasser von 0°, so erhöht sich die Temperatur des letzteren mit der darin stattfindenden Verdichtung von Dämpfen, welche, wenn wir den Versuch in einem gläsernen Gefäße veranstalten, als ein mit eigenthümlichem Stoßgeräusche verbundenes Zusammenfallen und Verschwinden der in das Wasser eintretenden Dampfblasen erscheint. Die Temperatur des Wassers zeigt sich auf 100°, also bis zu derjenigen des Dampfes oder bis zum Siedepunkt erhöht, sobald die Gewichtsmenge des verdichteten Dampfes sich zu dem ursprünglichen Gewichte des eiskalten Wassers verhält wie 1 : 5,4. Dies Verhältniß würde jedoch nur dann zutreffen, wenn alle von außen hinzukommenden störenden Einwirkungen, nämlich die Mittheilung eines Theiles der Wärme an die Gefäßwandungen und an die Luft, und besonders die partielle Verdampfung des sich erwärmenden Wassers, ausgeschlossen werden könnten. Durch Vermischen kochenden Wassers mit eiskaltem läßt sich immer nur

die dem arithmetischen Mittel entsprechende Temperatur erreichen: 1 Theil Wasser von 100° und 5,4 Wasser von 0° gemischt geben 6,4 Gewichtstheile Wasser von 15°,625 C. — Da das Wasser in Dampfform sich durch Röhrenleitungen sehr leicht vom Erhitzungsherde aus nach andern Orten hin übertragen läßt, so dient der Wasserdampf als ein ausgezeichnetes Hülfsmittel der Mittheilung von Wärme, und findet daher eine sehr vielseitige Anwendung zu Heizungszwecken der mannigfaltigsten Art, zum Garkochen von Kartoffeln, zu Trocknungen und Abdampfungen, zu Destillationen u. s. w. Eine besondere Bedeutung gewinnt er für solche technische Zwecke noch dadurch, daß je nach der Spannung, welche man ihm giebt, seine Temperatur, also auch der andern Körpern mitgetheilte Wärmegrad, genau normirt ist. — Die Quantitäten kalten Wassers, welche bei der Destillation wässeriger Flüssigkeiten dazu dienen, die durch den Condensationsapparat hindurchgehenden Dämpfe für einen bestimmten Temperaturgrad zu verdichten, ergeben sich aus einer einfachen Berechnung. Hat z. B. das Kühlwasser in der Umgebung des Schlangenrohres oder sonstig gestalteten Refrigerators die Temperatur von + 10° C. und treten die Dämpfe mit einer Temperatur von + 100° C. ein, so sind auf jedes Pfund Dampf, welcher sich zu Wasser von + 20° verdichten soll, 54 Pfund jenes Kühlwassers erforderlich; denn 1 Pfund Dampf erwärmt 540 Pfund Wasser um 1° C., also $^1/_{10}$ dieser Menge um 10°. Bei Untersuchungen, wo es auf möglichst genaue Erwägung aller concurrirenden Verhältnisse dieser Art ankommt, sind noch manche besondere Umstände, namentlich die specifische Wärme der Geräthschaftsmaterialien, mit in Rechnung zu bringen.

Sind in der freien Luft Bedingungen der Wärmeentziehung wirksam, so daß ein der stattfindenden Temperaturerniedrigung entsprechender Theil des vorhandenen Wasserdampfes sich verdichtet, so kann die hierbei frei werdende Wärme zwar keine Erhöhung der Temperatur verursachen, sie wirkt aber in entsprechendem Grade derjenigen Abkühlung der Luft entgegen, welche ohne die Gegenwart des Wasserdampfes unter den obwaltenden Umständen eingetreten sein würde. Ebenso hemmt die Verdichtung von Wasserdampf an festen Oberflächen, also die Thaubildung und noch mehr die Bereifung (bei letzterer wird außer der latenten Wärme des Dampfes auch diejenige des flüssigen Wassers frei) den erkaltenden Effect der nächtlichen Ausstrahlung. Ueberhaupt erscheint uns die Bildung jeder Art von wässerigen Niederschlägen in der Atmosphäre als ein bedeutungsvolles Gegengewicht gegen Abkühlungsextreme der ganzen Erdoberfläche und an allen einzelnen Punkten derselben. — Blicken wir bei dieser Gelegenheit noch einmal zurück auf die gesammten Beziehungen des Wassers zur Wärme, so erscheint es uns als das mächtige Schwungrad, welches dem Walten dieser Kraft in der Natur allenthalben einen gemäßigteren Gang verleiht, und zugleich als ein immer thätiger Gehülfe der Atmosphäre in ihrem Geschäfte der Uebertragung der Wärme von einem Orte der Erde zum andern.

§. 49. Zum Schlusse dieses Kapitels gedenken wir noch des Einflusses, welchen die Gegenwart fester in dem Wasser gelöster Stoffe auf

die Beschränkung der Tenſion der Dämpfe, mithin auch auf Erhöhung des Siedepunktes ausübt. Er läßt ſich auf eine ähnliche Adhäſionswirkung zurückführen, wie derjenige, worauf die Hygroscopicität beruht; der Unterſchied liegt nur darin, daß bei der Auflöſung die Molekularanziehung des Waſſers zu den Theilchen der feſten Subſtanz letztere nöthigt, die zum Flüſſigwerden erforderliche Wärme zu binden. Auch bei Flüſſigkeiten, welche ſich gegenſeitig löſen, z. B. Alkohol und Waſſer, liegt der Kochpunkt des Gemiſches höher als derjenige des Gemengtheils, deſſen Siedepunkt der geringere iſt.

Folgende Tabelle enthält die Verſuchsreſultate Legrand's über die Siedepunkte der concentrirten wäſſerigen Löſungen einer Anzahl Salze:

Name des Salzes	Siedepunkt °C.	Gewichtsmenge des Salzes, welche ſich in 100 Theilen Waſſer löſt	Gewichtsprocente des Salzes in der kochenden concentrirten Löſung
Chlorſaures Kalium	104,2	61,5	38,08
Chlorbaryum	104,4	60,1	37,54
Kohlenſaures Natrium . . .	104,6	48,5	32,66
Phosphorſaures Natrium . .	106,5	113,2	58,10
Chlorkalium	108,3	59,1	37,15
Chlornatrium	108,4	41,2	29,18
Chlorammonium	114,2	88,9	47,06
Neutrales weinſteinſaures Kalium	114,67	269,2	72,94
Salpeterſaures Kalium . . .	115,9	335,1	77,01
Chlorſtrontium	117,6	117,5	54,02
Salpeterſaures Natrium . . .	121,0	224,8	69,21
Eſſigſaures Natrium	124,37	209,0	67,64
Kohlenſaures Kalium	133,0	205,0	67,21
Salpeterſaures Calcium . . .	151,0	362,0	78,36
Eſſigſaures Kalium	169,0	798,2	89,12
Chlorcalcium	179,5	325,0	76,47

Der aus ſolchen ſiedenden Löſungen entweichende Dampf hat, wie von Rudberg nachgewieſen iſt, genau die Temperatur desjenigen Dampfes, welcher unter gleichem Drucke ſich aus reinem Waſſer entwickelt, wenn auch die Temperatur der ſiedenden Salzlöſung diejenige des ſiedenden Waſſers weit überſteigt. Die höhere und zugleich conſtante Temperatur des Siedepunktes concentrirter Salzlöſungen dient uns für manche chemiſchen Verſuche als werthvolles Hülfsmittel, um andere Stoffe der andauernden und gleichmäßigen Einwirkung einer Temperatur, welche um eine gewiſſe Anzahl Grade höher iſt als der Siedepunkt des reinen Waſſers, zu unterwerfen. Alle Salze laſſen ſich bei derjenigen Temperatur, bei welcher ihre geſättigte Löſung ſiedet, vollſtändig austrocknen.

Die chemiſchen Eigenſchaften des Waſſers.

§. 50. Die oben angegebene Zuſammenſetzung des Waſſers ergiebt ſich ſchon aus dem beim Waſſerſtoff beſprochenen Verhältniß,

nach welchem es bei der Zersetzung durch den galvanischen Strom in seine Elementarbestandtheile zerfällt, und hiermit genau übereinstimmend umgekehrt sich 2 Volumina Wasserstoff- und 1 Volum Sauerstoffgas mit einander verbinden. Die aus diesem Verhältnisse und aus dem specifischen Gewichte der beiden Gase berechnete gewichtsprocentische Zusammensetzung des Wassers findet ihre weitere Bestätigung durch anderweitige noch leichter ausführbare Versuche, bei welchen nämlich die Gewichtsmenge einer durch Reducirung eines Oxydes mittelst Wasserstoffgas neugebildeten Portion Wasser mit der dabei stattgefundenen Gewichtsverminderung des Oxyds, d. i. mit dem Gewichte des zur Bildung von Wasser verwendeten Sauerstoffs verglichen wird. Zu Versuchen dieser Art sind nur solche Oxyde anwendbar, welche nicht schon durch bloßes Erhitzen Sauerstoff abgeben, und sie eignen sich um so besser dazu, wenn bei dem anzuwendenden Hitzegrade weder das Oxyd, noch das daraus reducirte Metall schmilzt. Diesen Anforderungen entspricht u. A. das Kupferoxyd. Man wägt ein in der Mitte zu einer Kugel von etwa 2 bis $2^1/_2$ Centimeter erweitertes Glasrohr, füllt die Kugel nicht ganz zur Hälfte mit Kupferoxyd, erhitzt sie während ein Strom trockener Luft durch das Rohr geht, bis das Kupferoxyd alle hygroscopische Feuchtigkeit verloren hat, läßt sie, so daß dabei nur trockene Luft eintreten kann, erkalten, wägt sie darauf wieder, und erfährt dadurch das Gewicht des in der Kugel befindlichen Kupferoxyds. Das Kugelrohr wird nun nach der einen Seite mit einem Apparate, aus welchem sich reines und trockenes Wasserstoffgas entwickelt, nach der andern Seite mit einem gewogenen Chlorcalciumrohre in Verbindung gebracht, darauf die Kugel, während Wasserstoffgas hindurchgeht, bis zu schwachem Glühen erhitzt, und dies so lange fortgesetzt, bis das Kupferoxyd zersetzt ist, also der Sauerstoff desselben sich mit einer entsprechenden Menge von Wasserstoff zu Wasser verbunden hat. Das so gebildete Wasser geht dampfförmig in das Chlorcalciumrohr über, wird hier von dem Chlorcalcium gebunden und verursacht eine seiner Quantität entsprechende Gewichtsvermehrung. Die nach beendigtem Versuche gefundene Gewichtsverminderung des Kupferoxydes rührt von dem Sauerstoff her, welcher von dem Kupfer auf den Wasserstoff übertragen ist. Da wir auf solche Weise seine Menge erfahren, so brauchen wir diese nur mit der Gewichtsquantität des neugebildeten Wassers zu vergleichen, um über dessen Zusammensetzung unterrichtet zu sein. Zugleich ergiebt sich durch diesen Versuch das Gewichtsverhältniß, wonach das Kupferoxyd zusammengesetzt ist. Sind alle Bedingungen der Erzielung genauester Versuchsresultate erfüllt, so müssen aus 100 Gewichtstheilen Kupferoxyd 79,850 metallisches Kupfer und 22,670 Wasser resultiren.

Die Zersetzbarkeit des Wassers durch den elektrischen Strom, ferner durch Affinitätswirkungen, welche seinen Sauerstoff in Anspruch nehmen, ist bereits beim Wasserstoff erwähnt. Auch bei anderweitigen chemischen Processen zeigt es sich vielfach als zur Zersetzung geneigte Verbindung. Im ausgedehntesten Grade ist dies der Fall, wenn es an der Bildung organischer Stoffe Antheil nimmt. Von unorganischen

Processen, bei welchen Wasser zersetzt wird, mögen hier vorläufig erwähnt sein: die durch das Sonnenlicht vermittelte Abscheidung von Sauerstoff aus Wasser, worin sich Chlor aufgelöst befindet, indem dieses sich mit dem Wasserstoff zu Chlorwasserstoffsäure verbindet; ferner die Wirkung der Verbindungen von Phosphor mit Chlor, Brom und Jod auf Wasser, bei denen der Phosphor sich des Sauerstoffs, das Chlor, resp. Brom und Jod, sich des Wasserstoffs bemächtigt. Auch unter dem Einflusse einer bis zum starken Weißglühen gesteigerten Temperatur soll das Wasser sich in seine Elementarbestandtheile zerlegen. Daß das Affinitätsverhältniß des Wasserstoffs zum Sauerstoff durch den Temperaturgrad sehr modificirt sei, sehen wir u. A. an dem Verhalten des Wasserdampfes zum metallischen Eisen bei starker Rothglühhitze gegenüber der Reducirbarkeit von Eisenoxyd durch Wasserstoffgas bei schwacher Glühhitze. Im letzten Falle wird Wasser gebildet, indem metallisches Eisen entsteht. Beide müssen also in ihrem Entstehungsmomente mit einander in Berührung sein, ohne daß das Eisen wieder zersetzend auf das Wasser wirkt.

Die Verbindungen des Wassers mit andern Stoffen sind äußerst zahlreich. Besonders häufig begegnen wir Verbindungen des Wassers mit wasserfreien Säuren oder Basen (Anhydriden). In der Regel findet hierbei eine Umlagerung der Atome statt; so z. B. giebt die wasserfreie Schwefelsäure (Schwefelsäureanhydrid) mit Wasser die Verbindung $H_2O + SO_3 = H_2.O_2.SO_2 = SO_2(OH)^2$; Kaliumoxyd mit Wasser giebt: $H_2O + K_2O = 2(K.O.H.)$ Wie aus den Endgleichungen zu ersehen ist, nehmen wir nicht mehr Wasser als solches in der Verbindung an, sondern die einwerthige Gruppe OH. Man bezeichnet diese Gruppe, welche eben nur in Verbindungen vorkommt, mit dem Namen Hydroxyl, ihre Verbindungen als Hydroxyde, so daß wir also von Kaliumhydroxyd ꝛc. sprechen. Die ältere Chemie bezeichnete diese Verbindungen mit den Namen Hydrate.

Sehr häufig verbinden sich die Hydroxyde mit mehreren Molekülen Wasser, und wenn dies dann in ihnen enthaltene Wasser die Krystallinität bedingt, heißt es Krystallwasser. Ein Beispiel hierfür bietet das unter dem Namen Soda bekannte kohlensaure Natrium; dasselbe enthält 10 Moleküle Krystallwasser. An der Luft verliert dies Salz den größten Theil seines Krystallwassers, in der Hitze alles (es verwittert). Werden derartige Salze nach dem Entwässern wieder in Wasser gelöst, so scheidet sich beim Abdampfen und Erkalten der Lösung wieder das wasserhaltige Salz aus.

2. Das Wasserstoffsuperoxyd.

Zeichen $= H_2O_2 =$ H. O. O. H; besteht in 100 Gewichtstheilen aus 94,118 Sauerstoff und 5,882 Wasserstoff.

§. 51. Diese merkwürdige Verbindung, welche noch einmal so viel Sauerstoff als das Wasser enthält, wurde 1818 von Thénard entdeckt und oxydirtes Wasser genannt. Die Darstellung dieser Verbindung

beruht darauf, daß Baryumsuperoxyd die Hälfte seines Sauerstoffs unter gewissen Umständen auf Wasser zu übertragen geneigt ist. Man stellt es am leichtesten dar, indem man Kohlensäure in Wasser leitet und unter fortwährendem Umrühren (wobei für genügende Abkühlung zu sorgen ist) in kleinen Portionen fein geriebenes Baryumsuperoxyd einträgt. Durch Filtration wird die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen kohlensauren Baryum getrennt und durch Verdampfung unter der Glocke der Luftpumpe über Schwefelsäure concentrirt. Eine weniger concentrirte Flüssigkeit, wie sie genügt, um die Eigenschaften des Wasserstoffsuperoxyds zu studiren, kann man auch auf die Weise erhalten, daß man die vom kohlensauren Baryum abfiltrirte Flüssigkeit der Kälte aussetzt. Ein Theil des Wassers gefriert dabei, und die von dem Eise ablaufende Flüssigkeit enthält dann alles Wasserstoffsuperoxyd.

Die wässerige Lösung des Wasserstoffsuperoxydes läßt sich nicht über das spec. Gewicht von 1,453 hinaus concentriren. Je concentrirter sie ist, um so größere Neigung zeigt die Verbindung, sich in Wasser und freien Sauerstoff zu zersetzen. Diese Zersetzung geht schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich; mit Zunahme der Temperatur wird sie so gesteigert, daß das syrupdicke Gemisch, wenn es rasch auf 100° erhitzt wird, unter Explosionserscheinungen seinen Sauerstoff abgiebt. Gegenwart von Säuren macht die Verbindung beständiger, Alkalien vermindern die Beständigkeit. Höchst interessant ist die zersetzende Einwirkung verschiedener Metalle und Metalloxyde, auch einiger organischer Substanzen, auf das Wasserstoffsuperoxyd. Wirft man in eine wässerige Lösung desselben ein Stückchen Braunstein, so sieht man an dessen Oberfläche sogleich eine Entwickelung von Sauerstoffgas vor sich gehen; dabei erleidet das Mangansuperoxyd selbst nicht die geringste Veränderung, scheint also durch seinen bloßen Contact mit dem Wasserstoffsuperoxyde auf dieses die zersetzende chemische Action auszuüben. Läßt man einen Tropfen der bis zur Syrupsdicke concentrirten Verbindung auf pulverisirten Braunstein fallen, so findet eine bis zur Explosion gesteigerte und mit schwacher Feuererscheinung verbundene Zersetzung statt. Ebenso wie Mangansuperoxyd wirken Gold, Silber und Platin im feinvertheilten metallischen Zustande. Die Oxyde dieser Metalle bieten das interessante Verhalten dar, daß sie, indem sie auf das Wasserstoffsuperoxyd zersetzend einwirken, ihren eigenen Sauerstoff mit verlieren, wodurch, wenn dasselbe concentrirt ist, die Gasentwickelung bis zu einer noch stärkeren Detonation gesteigert wird, als sie bei der Einwirkung von Braunsteinpulver stattfindet. Blutkörperchen sowie eine Menge der verschiedenartigsten organischen Substanzen zersetzen das Wasserstoffsuperoxyd, oft sehr energisch. Gefärbte Verbindungen werden gebleicht, und so würde es sich, wenn seine Darstellung leichter und wohlfeiler wäre, als Bleichmittel empfehlen.

Zur Erkennung des Wasserstoffsuperoxydes benutzt man sein Verhalten gegen saures chromsaures Kalium. Fügt man zu einer Lösung dieses Salzes eine saure Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, so färbt sich die Flüssigkeit tiefblau; durch Schütteln mit Aether wird sie entfärbt, während der Aether selbst sich blau färbt. Noch empfindlicher ist das

Verhalten des Wasserstoffsuperoxydes zu stärkehaltiger Jodkaliumlösung. Setzt man einer solchen einige Tropfen Eisenvitriollösung zu, so findet bei Anwesenheit der geringsten Mengen von Wasserstoffsuperoxyd sofort Bildung von Jodstärke statt und in Folge dessen Blaufärbung.

Der Stickstoff (Nitrogenium).

Zeichen = N, Atomgewicht = 14.

§. 52. Von den Untersuchungen, welche in der ersten Hälfte des 18. Jahrhunderts über Luftarten angestellt wurden, waren besonders diejenigen des Engländers Stephan Hales († 1761) bedeutungsvoll. Seine Einsicht in die Natur der einzelnen Gase blieb aber dadurch eine unvollkommene, daß er die besonderen Eigenschaften derselben von verunreinigenden Beimengungen herleitete. So deutete er die Veränderung, welche atmosphärische Luft in einem abgeschlossenen Raume durch darin athmende Thiere oder durch einen brennenden Körper erleidet, nur als auf Verunreinigung mit schädlichen Dämpfen aus dem Thierkörper, resp. der Flamme beruhend. Rutherford wies aber 1772 nach, daß nach Beseitigung der Athmungs- resp. Verbrennungsprodukte der Rückstand dennoch zur Unterhaltung des Athmens und Brennens untauglich sei, daß die Luft also ursprünglich einen besonderen Bestandtheil enthalte, welcher das thierische Leben und den Verbrennungsproceß nicht zu unterhalten im Stande sei. Schärfer pointirt wurde diese Entdeckung des Stickstoffs erst 1775 durch Lavoisier, nachdem kurz zuvor der Sauerstoff entdeckt war. Das neuentdeckte Gas hieß zuerst mephitische Luft, Lavoisier nannte es 1787 Azot (von α privativum und ζωτικος, zum Leben dienend), wonach der deutsche Name Stickstoff gebildet ist. Um dieselbe Zeit fand der von Chaptal in Vorschlag gebrachte Name Nitrogène (lateinisch nitrogenium), d. i. Salpeter (nitrum) erzeugender Stoff, in Frankreich Eingang, da man erkannt hatte, daß die Salpetersäure Stickstoff enthält. Unter den auf den Stickstoff bezüglichen geschichtlichen Daten ist noch besonders das von Fourcroy und Berthollet (1791) erkannte Vorhandensein von Stickstoff als Bestandtheil der thierischen Substanzen zu nennen. Nachdem der Stickstoff lange Zeit als zusammengesetzter Körper gegolten hatte, und über seine elementare Natur noch bis 1820 wiederholt Zweifel erhoben waren, galt er seitdem allgemein unter den Chemikern als Element.

Ueber das Vorkommen des Stickstoffs haben wir zunächst seine Anwesenheit in der atmosphärischen Luft zu bemerken, welche ihn, und zwar im ungebundenen Zustande, als der Menge nach prävalirenden Gemengtheil, nämlich fast genau 79 Volum- oder 77 Gewichtsprocente enthält. Sodann ist er in allen freien und gelösten Gasgemischen enthalten, soweit das Bereich der Atmosphäre an der Erdoberfläche in den Boden, poröse Gesteine, das Meer und andere Gewässer eindringt. Ferner ist in allen Gasgemischen des thierischen und pflanzlichen

Körpers freier Stickstoff enthalten, welcher hauptsächlich aus der Atmosphäre stammt, zum geringeren Theile auch als Zersetzungsprodukt aus stickstoffhaltigen organischen Substanzen fortgesetzt sich abscheidet. In chemisch gebundener Form macht der Stickstoff einen Bestandtheil des Ammoniaks und der Salpetersäure aus, von welcher, ebenso wie vom Ammoniak, sich allenthalben in der Luft, im Wasser und im Boden Spuren verfolgen lassen. Unter den organischen Substanzen des Thierkörpers enthalten die meisten, in der Pflanze viele, und namentlich diejenigen, welche zu den wichtigsten gehören, Stickstoff als Elementarbestandtheil.

Die Darstellung des Stickstoffs geschieht am einfachsten durch Abscheidung desselben aus der atmosphärischen Luft, indem man auf abgeschlossene, z. B. in Flaschen oder unter Glocken abgesperrte Quantitäten derselben Stoffe einwirken läßt, welche, indem sie sich mit dem Sauerstoff der Luft und den geringen Beimengungen von Kohlensäure ꝛc. in derselben zu festen oder flüssigen Verbindungen chemisch vereinigen, das Stickstoffgas allein übrig lassen. Als Mittel für diesen Zweck eignet sich am besten eine Lösung von Pyrogallussäure in überschüssiger Kalilauge; die Absorption des Sauerstoffs beschleunigt man durch Schütteln der Flasche, in welcher das Gemisch sich befindet. Rasch und leicht ausführbar ist die Entfernung des Sauerstoffs aus einem abgeschlossenen Luftraume dadurch, daß man Phosphor darin verbrennen läßt und darauf das noch in der rückständigen Luft staubförmig vertheilte Verbrennungsproduct, die Phosphorsäure, von Wasser absorbiren läßt. Auch kann man atmosphärische Luft in langsamem Strome durch ein mit feinvertheiltem metallischem Kupfer oder Eisen gefülltes glühendes Glasrohr leiten. Schließen sich an das Glasrohr zwei U-förmige Röhren an, von denen die eine mit Kalilauge befeuchteten, die zweite mit Schwefelsäure getränkten Bimsstein enthält, so wird der Stickstoff zugleich von Kohlensäure und Wasserdampf befreit. — Zur Darstellung von Stickstoff können auch chemische Verbindungen desselben dienen, aus denen er abgeschieden wird. Es eignet sich dazu besonders das Ammoniak, dasselbe besteht aus Stickstoff und Wasserstoff, welche darin in dem durch die Formel NH_3 ausgedrückten Verhältnisse mit einander verbunden sind. Leitet man Chlor in wässeriges Ammoniak, so verbindet es sich mit dem Wasserstoff desselben und macht den Stickstoff frei, während die entstandene Chlorwasserstoffsäure an unzersetztes Ammoniak tritt und damit Salmiak oder Chlorammonium (NH_4Cl) bildet, welches in dem vorhandenen Wasser aufgelöst bleibt. Die Ausscheidung des Stickstoffs in Form unzähliger Bläschen verursacht die Erscheinung des Perlens und Aufschäumens der Flüssigkeit. Ist das wässerige Ammoniak sehr concentrirt und etwas erwärmt, so zeigt sich beim Eintreten jeder Blase von Chlorgas Feuererscheinung und Detonation. Der Versuch wird gefahrvoll, wenn nicht bis zur Beendigung desselben überschüssiges Ammoniak vorhanden ist, da durch Einwirkung von Chlor auf Salmiak sich der zu heftigster Explosion disponirte Chlorstickstoff bildet. Durch gleichzeitiges Vorhandensein von Aetzkali, Aetznatron oder Kalk in dem Gemische wird

der Gefahr vorgebeugt, der Proceß ist aber dann in seinen einzelnen Vorgängen etwas complicirter. — Auch durch Einwirkung von unterchlorigsauren Salzen auf Salmiak oder andere Ammonsalze in alkalischer wässeriger Lösung wird der Stickstoff des Ammoniaks frei gemacht. Dies Verfahren ist schon zur quantitativen Bestimmung des Ammoniaks in Düngern u. s. w. empfohlen worden. — Ein interessanter, in mehrfacher Beziehung belehrender Versuch der Darstellung von Stickstoff gründet sich auf die Umsetzung der Bestandtheile des salpetrigsauren Ammoniums beim Erhitzen dieses Salzes, oder auch schon einer wässerigen Lösung desselben, welche z. B. in einem wässerigen Gemische von Salmiak mit salpetrigsaurem Kalium oder Natrium enthalten ist. Das salpetrigsaure Ammonium zerfällt dabei in Stickstoff und Wasser nach der Gleichung:

$$N O_2 . N H_4 = 2 (H_2 O) \text{ und } 2 N.$$

Eigenschaften des Stickstoffs.

§. 53. Im freien Zustande ist der Stickstoff ein farb-, geruch- und geschmacklos erscheinendes Gas, welches wir bis jetzt als incoërcibel kennen, da es bei Versuchen, welche Natterer damit anstellte, ebenso wie Sauerstoff und Wasserstoff selbst unter einem Drucke von 3000 Atmosphären noch nicht zu einer tropfbaren Flüssigkeit verdichtet wurde. Durch diese Versuche wurde zugleich festgestellt, daß jene 3 Gase und das gleichfalls incoërcibel befundene Kohlenoxydgas in der Verminderung des Volumens nach Maßgabe des darauf wirkenden Druckes nur bis zu ungefähr 100 Atmosphären Druck dem Mariotte'schen Gesetze folgen, wonach bei permanenten Gasen Volumen und Druck genau im umgekehrten Verhältniß stehen sollen; es zeigte sich vielmehr die Volumsverminderung weit geringer als dem zunehmenden Drucke entsprechend. Unter einem Drucke von 500 Atmosphären war das Volum des Stickstoffgases nicht auf $^1/_{500}$, sondern nur auf $^1/_{381}$, Wasserstoffgas $^1/_{396}$, Sauerstoffgas $^1/_{439}$, Kohlenoxydgas $^1/_{412}$ vermindert; bei 1000 Atmosphären betrug das Volum des Stickstoffgases nicht $^1/_{1000}$, sondern $^1/_{519}$, des Wasserstoffgases $^1/_{623}$, des Sauerstoffgases $^1/_{595}$; bei 2500 Atmosphären Stickstoff $^1/_{684}$, Wasserstoff $^1/_{977{,}5}$, Kohlenoxydgas $^1/_{708}$. Stickstoff widersteht also der Volumverminderung am stärksten.

Das specifische Gewicht des Stickstoffgases ist = 0,97134; es ist der leichtere von den beiden Hauptgemengtheilen der atmosphärischen Luft. 1000 Cubikcentimeter Stickstoffgas von 0° und bei 760 Millimeter Barometerstand wiegen 1,25658 Gramm.

Die Löslichkeit des Stickstoffs in Wasser ist, wie schon beim Sauerstoff bemerkt, geringer als diejenige des Sauerstoffs; 100 Raumtheile Wasser lösen bei + 6° 1,75, bei + 19° 1,41 Volumina Stickstoff.

Im Lichtbrechungsvermögen übertrifft der Stickstoff den Sauerstoff; setzen wir dasselbe für die atmosphärische Luft = 1, so ist es für Stickstoff = 1,020, für Sauerstoff = 0,924. — Wenn von der Farb-

losigkeit des Stickstoffgases ebenso wie des Sauerstoffgases die Rede ist, so bezieht sich dies auf das Verhalten dieser Gase in kleineren Dimensionen. Die atmosphärische Luft im Ganzen reflectirt das blaue Licht, wie es uns das blaue Himmelsgewölbe darbietet, wir können aber nicht bestimmen, ob diese in weiten Dimensionen wahrnehmbare Färbung den beiden Hauptgemengtheilen der Luft gemeinschaftlich oder nur einem derselben zukommt.

§. 54. Dem allgemeinen chemischen Charakter nach erscheint der Stickstoff als ein zwar überwiegend indifferenter, aber doch des Eingehens in mannigfache Verbindungsverhältnisse fähiger Körper. Seine Gegenwart neben andern Gasen ist nur an negativen Merkmalen zu erkennen. Wenn ein Gas, dessen Natur wir prüfen wollen, weder selbst brennbar ist, noch das Verbrennen anderer Körper unterhält, wenn es weder von Säuren noch von Basen verdichtet wird, überhaupt unter den gewöhnlichen Umständen keine Neigung zeigt, sich mit einem andern Stoffe zu verbinden, auch in Flüssigkeiten verhältnißmäßig wenig löslich ist, so halten wir es für Stickstoff. Nach derselben Voraussetzung bestimmen wir das Volumverhältniß des in einem Gasgemenge vorhandenen Stickstoffs, indem wir die übrigen Bestandtheile des Gemenges chemisch binden und durch geeignete Absorptionsmittel die Gase selbst oder die aus ihrer chemischen Umwandlung hervorgegangenen Produkte aus dem Gemische entfernen, bis das indifferente Stickstoffgas allein übrig geblieben ist.

Dieser chemisch inactive Charakter, durch welchen der Stickstoff sich auszeichnet, spricht sich auch aus in der geringen Beständigkeit seiner meisten Verbindungen. Die Wandelbarkeit derselben unter dem Einflusse zersetzender Kräfte ist bei vielen so groß, daß sie als Mittel zur Hervorbringung explosiver Wirkungen dienen, indem die den Stickstoff befreiende Zersetzung häufig schon durch Reibung, Erschütterung, geringe Erwärmung oder den schwächsten chemischen Anstoß hervorgerufen werden kann. Unter den stickstoffhaltigen organischen Verbindungen sind manche, nämlich die für den Lebensproceß so wichtigen eiweißartigen Stoffe in hohem Grade zur Selbstentmischung disponirt, und wirken durch diese als Erreger anderer chemischer Processe in den mit ihnen in Berührung kommenden organischen Substanzen. So gewinnen sie für den lebenden Körper nicht nur die Bedeutung von eigentlichen Organbestandtheilen, sondern zugleich von Regulatoren des den vitalen Vorgängen dienenden Stoffumsatzes; in organischen Stoffgemischen, welche außerhalb des Zusammenhangs mit dem lebenden Körper stehen, werden sie durch ihre eigene Zersetzung, oder wenigstens im Zusammenhange mit derselben, zu Gährungs-, Fäulniß- und Verwesungsfermenten.

Gegenüber der geringen Affinität, welche der Stickstoff gegen die meisten Elemente darbietet, sofern er der directen Vereinigung mit denselben widersteht, und aus seinen Verbindungen leicht wieder ausscheidet, zeigt er sich doch auch in manchen Fällen so fest und innig gebunden, daß gewaltsamere Zersetzungsmittel in Anwendung kommen müssen, um die Verbindung aufzuheben. Beispiele letzterer Art sind z. B. der

Phosphorstickstoff, der Borstickstoff und die stickstoffhaltige Titanverbindung, welche man wegen ihrer Beständigkeit lange Zeit für metallisches Titan gehalten hat.

Es ist wiederholt bezweifelt worden, ob freies Stickstoffgas überhaupt direct mit andern Elementen in Verbindung treten könne, oder ob nicht vielmehr alle vorhandenen Stickstoffverbindungen auf das ursprünglich vorhanden gewesene Ammoniak, welches also ein Urbestandtheil der Erde und die immer noch nicht versiegende Quelle neuer Stickstoffverbindungen wäre, zurückzuführen seien. Durch viele Versuche ist aber jetzt festgestellt, daß allerdings freier Stickstoff veranlaßt werden kann, sich unter gewissen Umständen mit andern Elementen zu verbinden. So kann z. B. durch den elektrischen Funken die Vereinigung von Stickstoff und Sauerstoff bewirkt werden; kommt Stickstoff bei Weißglühhitze mit Kohle und kohlensaurem Kalium zusammen, so vereinigt er sich mit einem Theile des Kohlenstoffs zu Cyan; bei der Verdunstung des Wassers werden nach Schönbein's Untersuchungen stets, wenn auch nur geringe Mengen von salpetrigsaurem Ammonium gebildet u. s. w. Ueberhaupt läßt das allgemein verbreitete, aber doch der Menge nach nur beschränkte Vorkommen von Stickstoffverbindungen in der Natur voraussetzen, daß natürliche Bedingungen der Erzeugung solcher Verbindungen aus dem großen Vorrathe von Stickstoff in der Atmosphäre nur sparsam existiren. Ob wir überhaupt hoffen dürfen, den atmosphärischen Stickstoff durch künstliche Mittel von allgemeiner Anwendbarkeit chemisch bewältigen zu lernen, um ihn für landwirthschaftliche Zwecke dienstbar zu machen, läßt sich nach den bisherigen Erfahrungen nicht bemessen. Entdeckungen in dieser Richtung würden unbestreitbar der größte Dienst sein, welchen die wissenschaftliche Chemie der Landwirthschaft wohl überhaupt zu leisten im Stande wäre. Zunächst beschränkt sie sich darauf, das vorhandene Material von existirenden Stickstoffverbindungen herbeizuschaffen, conserviren und verwenden zu lehren.

§. 55. Gehen wir näher ein auf die Bedeutung des Stickstoffes im Haushalte der Natur, so richtet sich unsere Aufmerksamkeit zunächst auf die Betheiligung des atmosphärischen Stickstoffs an den wichtigsten in der Atmosphäre und durch ihre Vermittelung stattfindenden Vorgängen. Wir brauchen uns nur die Frage vorzulegen, welche Zustände an der Erdoberfläche eintreten würden, wenn der Stickstoff der Luft fehlte. Von allen uns bekannten Gasen giebt es keins, das ihn als chemisch inactives Verdünnungsmittel des Sauerstoffs ersetzen könnte. Bloßer Sauerstoff, und noch dazu von der Dichtigkeit der atmosphärischen Luft, würde alle oxydirbare Substanz bald aufgezehrt haben, und, vermöge seiner chemischen Action, namentlich auch den Bedingungen der Existenz der organischen Schöpfung nicht entsprechen. Denken wir uns den gegenwärtigen Bestand des Sauerstoffs allein in der Atmosphäre, letztere also bis auf 23 Procent ihrer jetzigen Dichtigkeit herabgesunken, so würde schon diese verminderte Dichtigkeit alle von der Luft abhängigen Zustände an der Erdoberfläche mechanisch alteriren; auch würde die Energie der Oxydationsprocesse in einer solchen Atmosphäre nicht auf

das normale Maß herabgestimmt sein, mindestens was die aus der Oxydation resultirende Temperatur betrifft. — Ueber das Vorkommen und die Bedeutung von Verbindungen des Stickstoffs in der Luft, im Wasser und Erdboden wird bei jeder einzelnen dieser Verbindungen das Nähere abgehandelt werden.

§. 56. In den Pflanzen findet sich der Stickstoff theils frei, theils macht derselbe einen wesentlichen Bestandtheil vieler die verbrennliche Substanz des Pflanzenkörpers constituirender organischer Verbindungen aus. Die Luft in den Hohlräumen der Pflanzen ist ein Gasgemisch, dessen Zusammensetzung häufig von derjenigen der atmosphärischen Luft nur wenig abweicht, oder sich nur durch ein Minus weniger Procente Sauerstoff und durch ein Plus von annähernd ebensoviel Kohlensäure auszeichnet; zuweilen besteht es fast nur aus Stickstoffgas. Auch in dem Zellsafte ist stets etwas Stickstoff neben verhältnißmäßig viel Kohlensäure und wechselnden Quantitäten Sauerstoffgas gelöst.

Die Frage, woher die Pflanzen den zur Hervorbringung ihrer stickstoffhaltigen organischen Verbindungen nöthigen Stickstoff nehmen, ist noch nicht genügend beantwortet worden, trotzdem die hierauf bezüglichen Forschungen bis heute hin die tüchtigsten Kräfte beschäftigt haben. Diese Frage schließt wieder eine andere ein, nämlich die, ob die Pflanzen im Stande sind, freien gasförmigen Stickstoff zu assimiliren. Würde dies letztere unbeschränkt der Fall sein, so wäre es durchaus unnöthig, den Pflanzen durch die Düngung Stickstoffverbindungen zuzuführen. Nun ist es aber als feststehende Thatsache anzunehmen, daß die Ernährung aller Pflanzen eine nur höchst unvollkommene bleibt, wenn ihnen, ohne daß sie an den übrigen zu ihrer Ernährung nöthigen Bestandtheilen Mangel leiden, keine anderen Stickstoffverbindungen zu Gebote stehen, als diejenigen, welche im Samen vorhanden sind. Die nach dieser Richtung hin besonders von Bouſſingault und Ville angestellten Untersuchungen ergaben theils ganz negative Resultate, theils ließen sie, besonders die von Ville, schließen, daß eine, wenn auch nur außerordentlich geringe Menge freien Stickstoffs von den Pflanzen assimilirt wurde. Als endgültig abgeschlossen ist aber die Frage bis jetzt nicht zu betrachten.

Fehlt den Pflanzen überhaupt das Vermögen, Stickstoffgas zu binden, so fällt von selbst die weitere Untersuchung darüber weg, welchen Unterschied in dieser Beziehung die verschiedenen Culturgewächse darbieten, ob also z. B. diejenigen, welchen wir vorzugsweise vor den übrigen das Vermögen, Nahrungsstoffe aus der Atmosphäre zu assimiliren, zuschreiben, in unserer Fruchtfolge die Bedeutung von Erzeugern und Vermehrern des einem Culturdistricte zukommenden Vorrathes an Stickstoffverbindungen haben. Wir müssen für die Erfahrungen in der landwirthschaftlichen Praxis über die von verschiedenen Culturgewächsen producirten ungleichen Mengen organischer und namentlich stickstoffhaltiger Substanz eine andere Erklärung aufsuchen, und uns zu diesem Behufe nach den anderweitigen Quellen, aus welchen die Pflanzen ihren Bedarf an Stickstoff schöpfen, umsehen.

§. 57. Eine von den genannten Quellen finden wir in der atmo-

sphärischen Luft, mithin auch in ihren wässerigen Niederschlägen, welche stets geringe Mengen von Stickstoffverbindungen in Form von Ammoniak und Salpetersäure enthalten, wobei zu bemerken ist, daß die Menge des Ammoniaks stets die der Salpetersäure weit übertrifft. Der Gehalt der Niederschläge an diesen beiden Stickstoffverbindungen ist ein sehr schwankender, und mögen einige Zahlen dies beweisen. Boussingault fand im Regenwasser, welches er am Liebfrauenberge im Elsaß an einem waldreichen Orte gesammelt hatte, durchschnittlich 0,6 Millgramm Ammoniak und 0,2 Milligramm Salpetersäure im Liter. Der Schnee und Hagel, noch mehr der Nebel ist im Allgemeinen reicher an beiden Verbindungen als das Regenwasser. In einem am 30. April 1858 zu Paris gesammelten Regenwasser fanden sich per Liter 2,16 Milligramm Ammoniak und 0,55 Salpetersäure, im Liter Wasser aus geschmolzenem Hagel zwar nur 2,08 Milligramm Ammoniak, aber 0,83 Milligramm Salpetersäure. Bei einzelnen Beobachtungen zeigte sich der Salpetersäuregehalt im Liter Schneewasser gesteigert bis auf 4 Milligramm. Den Nebel betreffend, so fand Boussingault in dem Wasser von einem solchen stammend, welcher vom 14. bis 16. November 1853 in einem Theile des Rheinthales lagerte, 50 Milligramm Ammoniak im Liter. Der Gehalt an Salpetersäure im Nebelwasser, welches im October, November und December am Liebfrauenberge gesammelt war, betrug 0,39 bis 1,83 Milligramm. Im Liter Thauwasser fand er während der Herbstmonate 1857 zwischen 0,05 und 0,68 Milligramm Salpetersäure. Unter den neuesten auf diesen Gegenstand bezüglichen Untersuchungen sind besonders die von Bretschneider zu Ida-Marienhütte in Schlesien angestellten zu nennen, die sich auf den Zeitraum von 7 Jahren (1865 bis 1872) erstrecken. Nach diesen Beobachtungen beträgt die in den Niederschlägen enthaltene Stickstoffmenge 7,6803 bis 14,1142 Kilo durchschnittlich 11,1219 Kilo pro Hektare. Diese durchschnittliche Stickstoffmenge entspricht dem Stickstoffgehalte in 597 Kilo Weizensamen, 738 Kilo Roggensamen, 597 Kilo Gerstensamen, 587 Kilo Hafersamen, 380 Kilo Rapssamen u. s. w. Es ist klar, daß die auf diese Weise dem Boden und dadurch den Culturgewächsen zugeführte Stickstoffmenge dem Bedürfnisse der Pflanzen bei weitem nicht genügt und daß es nothwendig ist, dem Boden noch auf andere Weise Stickstoffverbindungen zukommen zu lassen.

Die Summe des Stickstoffs der atmosphärischen Niederschläge und des zur Erzielung guter Ernten durchschnittlich verbrauchten Düngers ist immer kleiner als das Quantum an Stickstoff, welches bei erfolgreicher Wirthschaftsweise in den Ernteproducten enthalten ist. Die auf die eigene Düngerproduktion angewiesene Wirthschaft kann daher einen Theil der Ernteerzeugnisse oder der aus ihnen gewonnenen thierischen Produkte verkaufen, ohne daß ein Mangel des zur gleichmäßigen Fortführung der Wirthschaft nöthigen Capitals an Stickstoffverbindungen, welche dem Gute verbleiben, eintritt. Woher jenes Plus in dem Stickstoffgehalte der producirten Pflanzen kommt, hat bis jetzt nicht nachgewiesen werden

können, sofern wir Bouſſingault darin beiſtimmen, daß die Gewächſe atmoſphäriſchen Stickſtoff nicht aſſimilren.

Dieſes Plus von Stickſtoff hat man zu finden geglaubt in dem unerwartet großen Gehalte an dieſem Stoffe, welchen man in allen Ackererden, ſelbſt im Untergrunde und in ſterilen Bodengemiſchen fand, als man ſie zuerſt unterſuchte. Dieſer Gehalt beträgt in gewöhnlichen lehmigen und lehmig-ſandigen Bodenarten von 2 bis 4 Procent Humusgehalt zwiſchen 0,1 und 0,15 Procent vom Gewicht der trocknen Erde, entſprechend ungefähr 6000 bis 9000 Kilo auf die Erdmaſſe einer Hektare Ackerfläche bis zur Tiefe von $^1/_4$ Meter. In ſandigem Boden von geringer Fruchtbarkeit hat man 0,05 bis 0,09 im Humusarmen Lehm aus dem Untergrunde bis 0,09, im ſandigen Untergrunde 0,03, in verſchiedenen Mergeln zwiſchen 0,005 und 0,1 Procent Stickſtoff gefunden. Bei den der Düngung nicht bedürfenden, durch unerſchöpfliche Fruchtbarkeit ausgezeichneten Bodenarten, z. B. dem ruſſiſchen Tſchernoſem, ſteigt der Stickſtoffgehalt bis zu 0,5 Procent und darüber. In einzelnen Moorerden fand Schulze 2 bis 3 Procent, in den meiſten, wenigſtens den humusreichen, zwiſchen 1 und 2 Procent. Ob nun aber dieſe Stickſtoffmengen einem urſprünglichen Gehalte des Bodens an denſelben zuzuſchreiben ſind, oder ob gewiſſe uns noch unbekannte Bedingungen exiſtiren, durch welche ein Theil des atmoſphäriſchen Stickſtoffs in aſſimilirbare Form gebracht wird, das iſt eine Frage, deren Löſung bisher noch nicht gelungen iſt. Eine erwieſene Thatſache iſt dagegen, daß bei der Zerſetzung ſtickſtoffhaltiger organiſcher Verbindungen ein Theil des Stickſtoffs als ſolcher frei wird, und da die Natur beſtrebt iſt, überall das Gleichgewicht aufrecht zu erhalten, ſind wir zu der Annahme geführt, daß eine dieſem dem allgemeinen Kreislaufe des Stoffes entzogenen äquivalente Menge Stickſtoff durch meteoriſche u. a. Proceſſe wieder in die gebundene Form übergeführt wird.

§. 58. Wenn die Erfahrung lehrt, daß die landwirthſchaftliche Nutzung des Bodens mit Ausnahme der Fälle, wo letzterer durch unerſchöpflichen Reichthum an pflanzennährenden Beſtandtheilen ausgezeichnet iſt, wiederholter Ergänzungen der durch die Pflanzenproduktion ihm entzogenen Stoffe durch Düngung verlangt, und wenn nun vergleichende Unterſuchungen der Leiſtungsfähigkeit verſchiedener Düngerarten nach Maßgabe ihrer chemiſchen Zuſammenſetzung zu der Ueberzeugung geführt haben, daß der Werth des Düngers von den darin enthaltenen Stickſtoffverbindungen in überwiegendem Grade bedingt iſt, ſo motivirt ſich daraus die von Bouſſingault vorgeſchlagene Werthsbeſtimmung der verſchiedenen Düngerarten nach ihrem Stickſtoffgehalte. Bei dieſer Werthsbeſtimmung iſt vorausgeſetzt, daß der Dünger den Stickſtoff in einer löslichen oder den Pflanzenwurzeln durch ihr Aufſaugungsvermögen zugänglichen Form theils ſchon enthalte, theils dieſelbe bei der im Boden fortſchreitenden Verweſung annehme, ferner daß die unorganiſchen Nahrungsſtoffe, welche die Pflanze verlangt, in hinreichender Menge entweder ſchon im Boden enthalten ſind, oder daß ſie die Stickſtoffverbindungen im Dünger gewiſſermaßen ſelbſtverſtändlich begleiten.

Letztere Voraussetzung ist zutreffend für den in allen Beziehungen mit Recht als Normaldünger geltenden Stallmist und für alle sonstigen Düngerarten, welche vorzugsweise aus animalischen Auswurfsstoffen, oder aus einem Gemische thierischer und vegetabilischer Verwesungsprodukte, auch wohl aus letzteren allein bestehen. Entspricht dagegen ein stickstoffhaltiger Düngstoff in seinen anderweitigen Bestandtheilen nur einseitig dem Nahrungsbedürfniß der Culturgewächse, wie es z. B. beim Chilisalpeter und dem schwefelsauren Ammonium der Fall ist, so kann er wohl in einzelnen Fällen große Ernteerträge herbeiführen, sofern der Boden noch hinreichenden Vorrath an jenen sogenannten Pflanzennährstoffen hat; er wird aber auch ebenso gewiß da, wo letzteres nicht der Fall ist, die erwartete Wirkung versagen, und höchstens vorübergehend den Saaten das Ansehen gesteigerter Ueppigkeit geben. — Am meisten scheinen dem Bouſſingault'schen Principe der Düngerwerthsbestimmung die ausgezeichneten Erfolge von solchen Düngemitteln, welche gar keinen Stickstoff enthalten, oder in denen seine Menge zu gering ist, als daß sich daraus die beobachtete Wirkung herleiten läßt, zu widersprechen. Diese Fälle sind aber so zu deuten, daß der Stickstoffgehalt des Bodens vorübergehend oder für einzelne Glieder einer Fruchtfolge sich noch ausreichend erweist, wenn durch die stickstofffreien Düngstoffe dem Mangel an Bodenbestandtheilen, welche die Aufschließung gebundenen Stickstoffs bewirken, abgeholfen wird, oder wenn die betreffenden Gewächse nur mineralischer Nahrungsstoffe bedürfen, um sich die vorhandenen Vorräthe an assimilirbaren Stickstoffverbindungen aus dem Boden aneignen zu können. Die verschiedenen Kategorien der Culturgewächse verhalten sich in Bezug auf das Vermögen, dem Boden die in demselben enthaltenen Stickstoffverbindungen zu entziehen, sehr ungleich. Es liegt dies theils in der Art der Bewurzelung, namentlich ob die aufsaugenden Wurzeln mehr oder minder tief in den Boden eindringen, theils darin begründet, ob sie mehr auf die leichter löslichen Bodenbestandtheile angewiesen sind, oder ob sie die Kraft, womit die feinerdigen Gemengtheile des Bodens die an und für sich löslichen Pflanzennahrungsstoffe mechanisch festhalten, durch ihr Aufsaugungsvermögen zu überwinden im Stande sind. Durch diese Verschiedenheit ist hauptsächlich die richtige Stellung der einzelnen Culturgewächse in der Fruchtfolge bedingt. — Wir folgern aus solchen Betrachtungen, daß der Werth aller Düngungsmittel, welche nicht in Bezug auf ihre Zusammensetzung den universellen Character des Stallmistes haben, nur ein relativer nach Maßgabe der Bodenbeschaffenheit und der zu cultivirenden Gewächse wechselnder, und daher für jeden besonderen Fall durch besondere Düngungsversuche, denen stets die chemische Untersuchung des Düngers, unter Umständen auch die des Bodens, zur Seite stehen muß, zu bemessen sei. Bei der Wahl käuflicher Düngemittel werden wir immer am sichersten gehen, wenn wir diejenigen anwenden, welche in ihrem Stickstoffgehalte und zugleich in der Beschaffenheit und Menge der unverbrennlichen Bestandtheile dem Zusammensetzungsverhältnisse der Culturgewächse am nächsten kommen. Es ist deshalb der Preis eines Düngemittels nur nach seinem Gehalte

Körpers freier Stickstoff enthalten, welcher hauptsächlich aus der Atmosphäre stammt, zum geringeren Theile auch als Zersetzungsprodukt aus stickstoffhaltigen organischen Substanzen fortgesetzt sich abscheidet. In chemisch gebundener Form macht der Stickstoff einen Bestandtheil des Ammoniaks und der Salpetersäure aus, von welcher, ebenso wie vom Ammoniak, sich allenthalben in der Luft, im Wasser und im Boden Spuren verfolgen lassen. Unter den organischen Substanzen des Thierkörpers enthalten die meisten, in der Pflanze viele, und namentlich diejenigen, welche zu den wichtigsten gehören, Stickstoff als Elementarbestandtheil.

Die Darstellung des Stickstoffs geschieht am einfachsten durch Abscheidung desselben aus der atmosphärischen Luft, indem man auf abgeschlossene, z. B. in Flaschen oder unter Glocken abgesperrte Quantitäten derselben Stoffe einwirken läßt, welche, indem sie sich mit dem Sauerstoff der Luft und den geringen Beimengungen von Kohlensäure ꝛc. in derselben zu festen oder flüssigen Verbindungen chemisch vereinigen, das Stickstoffgas allein übrig lassen. Als Mittel für diesen Zweck eignet sich am besten eine Lösung von Pyrogallussäure in überschüssiger Kalilauge; die Absorption des Sauerstoffs beschleunigt man durch Schütteln der Flasche, in welcher das Gemisch sich befindet. Rasch und leicht ausführbar ist die Entfernung des Sauerstoffs aus einem abgeschlossenen Luftraume dadurch, daß man Phosphor darin verbrennen läßt und darauf das noch in der rückständigen Luft staubförmig vertheilte Verbrennungsproduct, die Phosphorsäure, von Wasser absorbiren läßt. Auch kann man atmosphärische Luft in langsamem Strome durch ein mit feinvertheiltem metallischem Kupfer oder Eisen gefülltes glühendes Glasrohr leiten. Schließen sich an das Glasrohr zwei U-förmige Röhren an, von denen die eine mit Kalilauge befeuchteten, die zweite mit Schwefelsäure getränkten Bimsstein enthält, so wird der Stickstoff zugleich von Kohlensäure und Wasserdampf befreit. — Zur Darstellung von Stickstoff können auch chemische Verbindungen desselben dienen, aus denen er abgeschieden wird. Es eignet sich dazu besonders das Ammoniak, dasselbe besteht aus Stickstoff und Wasserstoff, welche darin in dem durch die Formel NH_3 ausgedrückten Verhältnisse mit einander verbunden sind. Leitet man Chlor in wässeriges Ammoniak, so verbindet es sich mit dem Wasserstoff desselben und macht den Stickstoff frei, während die entstandene Chlorwasserstoffsäure an unzersetztes Ammoniak tritt und damit Salmiak oder Chlorammonium (NH_4Cl) bildet, welches in dem vorhandenen Wasser aufgelöst bleibt. Die Ausscheidung des Stickstoffs in Form unzähliger Bläschen verursacht die Erscheinung des Perlens und Aufschäumens der Flüssigkeit. Ist das wässerige Ammoniak sehr concentrirt und etwas erwärmt, so zeigt sich beim Eintreten jeder Blase von Chlorgas Feuererscheinung und Detonation. Der Versuch wird gefahrvoll, wenn nicht bis zur Beendigung desselben überschüssiges Ammoniak vorhanden ist, da durch Einwirkung von Chlor auf Salmiak sich der zu heftigster Explosion disponirte Chlorstickstoff bildet. Durch gleichzeitiges Vorhandensein von Aetzkali, Aetznatron oder Kalk in dem Gemische wird

der Gefahr vorgebeugt, der Proceß ist aber dann in seinen einzelnen Vorgängen etwas complicirter. — Auch durch Einwirkung von unterchlorigsauren Salzen auf Salmiak oder andere Ammonsalze in alkalischer wässeriger Lösung wird der Stickstoff des Ammoniaks frei gemacht. Dies Verfahren ist schon zur quantitativen Bestimmung des Ammoniaks in Düngern u. s. w. empfohlen worden. — Ein interessanter, in mehrfacher Beziehung belehrender Versuch der Darstellung von Stickstoff gründet sich auf die Umsetzung der Bestandtheile des salpetrigsauren Ammoniums beim Erhitzen dieses Salzes, oder auch schon einer wässerigen Lösung desselben, welche z. B. in einem wässerigen Gemische von Salmiak mit salpetrigsaurem Kalium oder Natrium enthalten ist. Das salpetrigsaure Ammonium zerfällt dabei in Stickstoff und Wasser nach der Gleichung:

$$N O_2 . N H_4 = 2 (H_2 O) \text{ und } 2 N.$$

Eigenschaften des Stickstoffs.

§. 53. Im freien Zustande ist der Stickstoff ein farb-, geruch- und geschmacklos erscheinendes Gas, welches wir bis jetzt als incoërcibel kennen, da es bei Versuchen, welche Natterer damit anstellte, ebenso wie Sauerstoff und Wasserstoff selbst unter einem Drucke von 3000 Atmosphären noch nicht zu einer tropfbaren Flüssigkeit verdichtet wurde. Durch diese Versuche wurde zugleich festgestellt, daß jene 3 Gase und das gleichfalls incoërcibel befundene Kohlenoxydgas in der Verminderung des Volumens nach Maßgabe des darauf wirkenden Druckes nur bis zu ungefähr 100 Atmosphären Druck dem Mariotte'schen Gesetze folgen, wonach bei permanenten Gasen Volumen und Druck genau im umgekehrten Verhältniß stehen sollen; es zeigte sich vielmehr die Volumsverminderung weit geringer als dem zunehmenden Drucke entsprechend. Unter einem Drucke von 500 Atmosphären war das Volum des Stickstoffgases nicht auf $^1/_{500}$, sondern nur auf $^1/_{381}$, Wasserstoffgas $^1/_{396}$, Sauerstoffgas $^1/_{439}$, Kohlenoxydgas $^1/_{412}$ vermindert; bei 1000 Atmosphären betrug das Volum des Stickstoffgases nicht $^1/_{1000}$, sondern $^1/_{519}$, des Wasserstoffgases $^1/_{623}$, des Sauerstoffgases $^1/_{595}$; bei 2500 Atmosphären Stickstoff $^1/_{684}$, Wasserstoff $^1/_{977,5}$, Kohlenoxydgas $^1/_{708}$. Stickstoff widersteht also der Volumverminderung am stärksten.

Das specifische Gewicht des Stickstoffgases ist = 0,97134; es ist der leichtere von den beiden Hauptgemengtheilen der atmosphärischen Luft. 1000 Cubikcentimeter Stickstoffgas von 0° und bei 760 Millimeter Barometerstand wiegen 1,25658 Gramm.

Die Löslichkeit des Stickstoffs in Wasser ist, wie schon beim Sauerstoff bemerkt, geringer als diejenige des Sauerstoffs; 100 Raumtheile Wasser lösen bei + 6° 1,75, bei + 19° 1,41 Volumina Stickstoff.

Im Lichtbrechungsvermögen übertrifft der Stickstoff den Sauerstoff; setzen wir dasselbe für die atmosphärische Luft = 1, so ist es für Stickstoff = 1,020, für Sauerstoff = 0,924. — Wenn von der Farb-

losigkeit des Stickstoffgases ebenso wie des Sauerstoffgases die Rede ist, so bezieht sich dies auf das Verhalten dieser Gase in kleineren Dimensionen. Die atmosphärische Luft im Ganzen reflectirt das blaue Licht, wie es uns das blaue Himmelsgewölbe darbietet, wir können aber nicht bestimmen, ob diese in weiten Dimensionen wahrnehmbare Färbung den beiden Hauptgemengtheilen der Luft gemeinschaftlich oder nur einem derselben zukommt.

§. 54. Dem allgemeinen chemischen Charakter nach erscheint der Stickstoff als ein zwar überwiegend indifferenter, aber doch des Eingehens in mannigfache Verbindungsverhältnisse fähiger Körper. Seine Gegenwart neben andern Gasen ist nur an negativen Merkmalen zu erkennen. Wenn ein Gas, dessen Natur wir prüfen wollen, weder selbst brennbar ist, noch das Verbrennen anderer Körper unterhält, wenn es weder von Säuren noch von Basen verdichtet wird, überhaupt unter den gewöhnlichen Umständen keine Neigung zeigt, sich mit einem andern Stoffe zu verbinden, auch in Flüssigkeiten verhältnißmäßig wenig löslich ist, so halten wir es für Stickstoff. Nach derselben Voraussetzung bestimmen wir das Volumverhältniß des in einem Gasgemenge vorhandenen Stickstoffs, indem wir die übrigen Bestandtheile des Gemenges chemisch binden und durch geeignete Absorptionsmittel die Gase selbst oder die aus ihrer chemischen Umwandlung hervorgegangenen Produkte aus dem Gemische entfernen, bis das indifferente Stickstoffgas allein übrig geblieben ist.

Dieser chemisch inactive Charakter, durch welchen der Stickstoff sich auszeichnet, spricht sich auch aus in der geringen Beständigkeit seiner meisten Verbindungen. Die Wandelbarkeit derselben unter dem Einflusse zersetzender Kräfte ist bei vielen so groß, daß sie als Mittel zur Hervorbringung explosiver Wirkungen dienen, indem die den Stickstoff befreiende Zersetzung häufig schon durch Reibung, Erschütterung, geringe Erwärmung oder den schwächsten chemischen Anstoß hervorgerufen werden kann. Unter den stickstoffhaltigen organischen Verbindungen sind manche, nämlich die für den Lebensproceß so wichtigen eiweißartigen Stoffe in hohem Grade zur Selbstentmischung disponirt, und wirken durch diese als Erreger anderer chemischer Processe in den mit ihnen in Berührung kommenden organischen Substanzen. So gewinnen sie für den lebenden Körper nicht nur die Bedeutung von eigentlichen Organbestandtheilen, sondern zugleich von Regulatoren des den vitalen Vorgängen dienenden Stoffumsatzes; in organischen Stoffgemischen, welche außerhalb des Zusammenhangs mit dem lebenden Körper stehen, werden sie durch ihre eigene Zersetzung, oder wenigstens im Zusammenhange mit derselben, zu Gährungs-, Fäulniß- und Verwesungsfermenten.

Gegenüber der geringen Affinität, welche der Stickstoff gegen die meisten Elemente darbietet, sofern er der directen Vereinigung mit denselben widersteht, und aus seinen Verbindungen leicht wieder ausscheidet, zeigt er sich doch auch in manchen Fällen so fest und innig gebunden, daß gewaltsamere Zersetzungsmittel in Anwendung kommen müssen, um die Verbindung aufzuheben. Beispiele letzterer Art sind z. B. der

Phosphorstickstoff, der Borstickstoff und die stickstoffhaltige Titanverbindung, welche man wegen ihrer Beständigkeit lange Zeit für metallisches Titan gehalten hat.

Es ist wiederholt bezweifelt worden, ob freies Stickstoffgas überhaupt direct mit andern Elementen in Verbindung treten könne, oder ob nicht vielmehr alle vorhandenen Stickstoffverbindungen auf das ursprünglich vorhanden gewesene Ammoniak, welches also ein Urbestandtheil der Erde und die immer noch nicht versiegende Quelle neuer Stickstoffverbindungen wäre, zurückzuführen seien. Durch viele Versuche ist aber jetzt festgestellt, daß allerdings freier Stickstoff veranlaßt werden kann, sich unter gewissen Umständen mit andern Elementen zu verbinden. So kann z. B. durch den elektrischen Funken die Vereinigung von Stickstoff und Sauerstoff bewirkt werden; kommt Stickstoff bei Weißglühhitze mit Kohle und kohlensaurem Kalium zusammen, so vereinigt er sich mit einem Theile des Kohlenstoffs zu Cyan; bei der Verdunstung des Wassers werden nach Schönbein's Untersuchungen stets, wenn auch nur geringe Mengen von salpetrigsaurem Ammonium gebildet u. s. w. Ueberhaupt läßt das allgemein verbreitete, aber doch der Menge nach nur beschränkte Vorkommen von Stickstoffverbindungen in der Natur voraussetzen, daß natürliche Bedingungen der Erzeugung solcher Verbindungen aus dem großen Vorrathe von Stickstoff in der Atmosphäre nur sparsam existiren. Ob wir überhaupt hoffen dürfen, den atmosphärischen Stickstoff durch künstliche Mittel von allgemeiner Anwendbarkeit chemisch bewältigen zu lernen, um ihn für landwirthschaftliche Zwecke dienstbar zu machen, läßt sich nach den bisherigen Erfahrungen nicht bemessen. Entdeckungen in dieser Richtung würden unbestreitbar der größte Dienst sein, welchen die wissenschaftliche Chemie der Landwirthschaft wohl überhaupt zu leisten im Stande wäre. Zunächst beschränkt sie sich darauf, das vorhandene Material von existirenden Stickstoffverbindungen herbeizuschaffen, conserviren und verwenden zu lehren.

§. 55. Gehen wir näher ein auf die Bedeutung des Stickstoffes im Haushalte der Natur, so richtet sich unsere Aufmerksamkeit zunächst auf die Betheiligung des atmosphärischen Stickstoffs an den wichtigsten in der Atmosphäre und durch ihre Vermittelung stattfindenden Vorgängen. Wir brauchen uns nur die Frage vorzulegen, welche Zustände an der Erdoberfläche eintreten würden, wenn der Stickstoff der Luft fehlte. Von allen uns bekannten Gasen giebt es keins, das ihn als chemisch inactives Verdünnungsmittel des Sauerstoffs ersetzen könnte. Bloßer Sauerstoff, und noch dazu von der Dichtigkeit der atmosphärischen Luft, würde alle oxydirbare Substanz bald aufgezehrt haben, und, vermöge seiner chemischen Action, namentlich auch den Bedingungen der Existenz der organischen Schöpfung nicht entsprechen. Denken wir uns den gegenwärtigen Bestand des Sauerstoffs allein in der Atmosphäre, letztere also bis auf 23 Procent ihrer jetzigen Dichtigkeit herabgesunken, so würde schon diese verminderte Dichtigkeit alle von der Luft abhängigen Zustände an der Erdoberfläche mechanisch alteriren; auch würde die Energie der Oxydationsprocesse in einer solchen Atmosphäre nicht auf

das normale Maß herabgestimmt sein, mindestens was die aus der Oxydation resultirende Temperatur betrifft. — Ueber das Vorkommen und die Bedeutung von Verbindungen des Stickstoffs in der Luft, im Wasser und Erdboden wird bei jeder einzelnen dieser Verbindungen das Nähere abgehandelt werden.

§. 56. In den Pflanzen findet sich der Stickstoff theils frei, theils macht derselbe einen wesentlichen Bestandtheil vieler die verbrennliche Substanz des Pflanzenkörpers constituirender organischer Verbindungen aus. Die Luft in den Hohlräumen der Pflanzen ist ein Gasgemisch, dessen Zusammensetzung häufig von derjenigen der atmosphärischen Luft nur wenig abweicht, oder sich nur durch ein Minus weniger Procente Sauerstoff und durch ein Plus von annähernd ebensoviel Kohlensäure auszeichnet; zuweilen besteht es fast nur aus Stickstoffgas. Auch in dem Zellsafte ist stets etwas Stickstoff neben verhältnißmäßig viel Kohlensäure und wechselnden Quantitäten Sauerstoffgas gelöst.

Die Frage, woher die Pflanzen den zur Hervorbringung ihrer stickstoffhaltigen organischen Verbindungen nöthigen Stickstoff nehmen, ist noch nicht genügend beantwortet worden, trotzdem die hierauf bezüglichen Forschungen bis heute hin die tüchtigsten Kräfte beschäftigt haben. Diese Frage schließt wieder eine andere ein, nämlich die, ob die Pflanzen im Stande sind, freien gasförmigen Stickstoff zu assimiliren. Würde dies letztere unbeschränkt der Fall sein, so wäre es durchaus unnöthig, den Pflanzen durch die Düngung Stickstoffverbindungen zuzuführen. Nun ist es aber als feststehende Thatsache anzunehmen, daß die Ernährung aller Pflanzen eine nur höchst unvollkommene bleibt, wenn ihnen, ohne daß sie an den übrigen zu ihrer Ernährung nöthigen Bestandtheilen Mangel leiden, keine anderen Stickstoffverbindungen zu Gebote stehen, als diejenigen, welche im Samen vorhanden sind. Die nach dieser Richtung hin besonders von Bouſſingault und Ville angestellten Untersuchungen ergaben theils ganz negative Resultate, theils ließen sie, besonders die von Ville, schließen, daß eine, wenn auch nur außerordentlich geringe Menge freien Stickstoffs von den Pflanzen assimilirt wurde. Als endgültig abgeschlossen ist aber die Frage bis jetzt nicht zu betrachten.

Fehlt den Pflanzen überhaupt das Vermögen, Stickstoffgas zu binden, so fällt von selbst die weitere Untersuchung darüber weg, welchen Unterschied in dieser Beziehung die verschiedenen Culturgewächse darbieten, ob also z. B. diejenigen, welchen wir vorzugsweise vor den übrigen das Vermögen, Nahrungsstoffe aus der Atmosphäre zu assimiliren, zuschreiben, in unserer Fruchtfolge die Bedeutung von Erzeugern und Vermehrern des einem Culturdistricte zukommenden Vorrathes an Stickstoffverbindungen haben. Wir müssen für die Erfahrungen in der landwirthschaftlichen Praxis über die von verschiedenen Culturgewächsen producirten ungleichen Mengen organischer und namentlich stickstoffhaltiger Substanz eine andere Erklärung aufsuchen, und uns zu diesem Behufe nach den anderweitigen Quellen, aus welchen die Pflanzen ihren Bedarf an Stickstoff schöpfen, umsehen.

§. 57. Eine von den genannten Quellen finden wir in der atmo-

sphärischen Luft, mithin auch in ihren wässerigen Niederschlägen, welche stets geringe Mengen von Stickstoffverbindungen in Form von Ammoniak und Salpetersäure enthalten, wobei zu bemerken ist, daß die Menge des Ammoniaks stets die der Salpetersäure weit übertrifft. Der Gehalt der Niederschläge an diesen beiden Stickstoffverbindungen ist ein sehr schwankender, und mögen einige Zahlen dies beweisen. Bousſingault fand im Regenwasser, welches er am Liebfrauenberge im Elsaß an einem waldreichen Orte gesammelt hatte, durchschnittlich 0,6 Millgramm Ammoniak und 0,2 Milligramm Salpetersäure im Liter. Der Schnee und Hagel, noch mehr der Nebel ist im Allgemeinen reicher an beiden Verbindungen als das Regenwasser. In einem am 30. April 1858 zu Paris gesammelten Regenwasser fanden sich per Liter 2,16 Milligramm Ammoniak und 0,55 Salpetersäure, im Liter Wasser aus geschmolzenem Hagel zwar nur 2,08 Milligramm Ammoniak, aber 0,83 Milligramm Salpetersäure. Bei einzelnen Beobachtungen zeigte sich der Salpetersäuregehalt im Liter Schneewasser gesteigert bis auf 4 Milligramm. Den Nebel betreffend, so fand Bousſingault in dem Wasser von einem solchen stammend, welcher vom 14. bis 16. November 1853 in einem Theile des Rheinthales lagerte, 50 Milligramm Ammoniak im Liter. Der Gehalt an Salpetersäure im Nebelwasser, welches im October, November und December am Liebfrauenberge gesammelt war, betrug 0,39 bis 1,83 Milligramm. Im Liter Thauwasser fand er während der Herbstmonate 1857 zwischen 0,05 und 0,68 Milligramm Salpetersäure. Unter den neuesten auf diesen Gegenstand bezüglichen Untersuchungen sind besonders die von Bretschneider zu Ida-Marienhütte in Schlesien angestellten zu nennen, die sich auf den Zeitraum von 7 Jahren (1865 bis 1872) erstrecken. Nach diesen Beobachtungen beträgt die in den Niederschlägen enthaltene Stickstoffmenge 7,6803 bis 14,1142 Kilo durchschnittlich 11,1219 Kilo pro Hektare. Diese durchschnittliche Stickstoffmenge entspricht dem Stickstoffgehalte in 597 Kilo Weizensamen, 738 Kilo Roggensamen, 597 Kilo Gerstensamen, 587 Kilo Hafersamen, 380 Kilo Rapssamen u. s. w. Es ist klar, daß die auf diese Weise dem Boden und dadurch den Culturgewächsen zugeführte Stickstoffmenge dem Bedürfnisse der Pflanzen bei weitem nicht genügt und daß es nothwendig ist, dem Boden noch auf andere Weise Stickstoffverbindungen zukommen zu lassen.

Die Summe des Stickstoffs der atmosphärischen Niederschläge und des zur Erzielung guter Ernten durchschnittlich verbrauchten Düngers ist immer kleiner als das Quantum an Stickstoff, welches bei erfolgreicher Wirthschaftsweise in den Ernteproducten enthalten ist. Die auf die eigene Düngerproduktion angewiesene Wirthschaft kann daher einen Theil der Ernteerzeugnisse oder der aus ihnen gewonnenen thierischen Produkte verkaufen, ohne daß ein Mangel des zur gleichmäßigen Fortführung der Wirthschaft nöthigen Capitals an Stickstoffverbindungen, welche dem Gute verbleiben, eintritt. Woher jenes Plus in dem Stickstoffgehalte der producirten Pflanzen kommt, hat bis jetzt nicht nachgewiesen werden

können, sofern wir Bouſſingault darin beiſtimmen, daß die Gewächſe atmoſphäriſchen Stickſtoff nicht aſſimilren.

Dieſes Plus von Stickſtoff hat man zu finden geglaubt in dem unerwartet großen Gehalte an dieſem Stoffe, welchen man in allen Ackererden, ſelbſt im Untergrunde und in ſterilen Bodengemiſchen fand, als man ſie zuerſt unterſuchte. Dieſer Gehalt beträgt in gewöhnlichen lehmigen und lehmig-ſandigen Bodenarten von 2 bis 4 Procent Humusgehalt zwiſchen 0,1 und 0,15 Procent vom Gewicht der trocknen Erde, entſprechend ungefähr 6000 bis 9000 Kilo auf die Erdmaſſe einer Hektare Ackerfläche bis zur Tiefe von $^1/_4$ Meter. In ſandigem Boden von geringer Fruchtbarkeit hat man 0,05 bis 0,09 im Humusarmen Lehm aus dem Untergrunde bis 0,09, im ſandigen Untergrunde 0,03, in verſchiedenen Mergeln zwiſchen 0,005 und 0,1 Procent Stickſtoff gefunden. Bei den der Düngung nicht bedürfenden, durch unerſchöpfliche Fruchtbarkeit ausgezeichneten Bodenarten, z. B. dem ruſſiſchen Tſchernoſem, ſteigt der Stickſtoffgehalt bis zu 0,5 Procent und darüber. In einzelnen Moorerden fand Schulze 2 bis 3 Procent, in den meiſten, wenigſtens den humusreichen, zwiſchen 1 und 2 Procent. Ob nun aber dieſe Stickſtoffmengen einem urſprünglichen Gehalte des Bodens an denſelben zuzuſchreiben ſind, oder ob gewiſſe uns noch unbekannte Bedingungen exiſtiren, durch welche ein Theil des atmoſphäriſchen Stickſtoffs in aſſimilirbare Form gebracht wird, das iſt eine Frage, deren Löſung bisher noch nicht gelungen iſt. Eine erwieſene Thatſache iſt dagegen, daß bei der Zerſetzung ſtickſtoffhaltiger organiſcher Verbindungen ein Theil des Stickſtoffs als ſolcher frei wird, und da die Natur beſtrebt iſt, überall das Gleichgewicht aufrecht zu erhalten, ſind wir zu der Annahme geführt, daß eine dieſem dem allgemeinen Kreislaufe des Stoffes entzogenen äquivalente Menge Stickſtoff durch meteoriſche u. a. Proceſſe wieder in die gebundene Form übergeführt wird.

§. 58. Wenn die Erfahrung lehrt, daß die landwirthſchaftliche Nutzung des Bodens mit Ausnahme der Fälle, wo letzterer durch unerſchöpflichen Reichthum an pflanzennährenden Beſtandtheilen ausgezeichnet iſt, wiederholter Ergänzungen der durch die Pflanzenproduktion ihm entzogenen Stoffe durch Düngung verlangt, und wenn nun vergleichende Unterſuchungen der Leiſtungsfähigkeit verſchiedener Düngerarten nach Maßgabe ihrer chemiſchen Zuſammenſetzung zu der Ueberzeugung geführt haben, daß der Werth des Düngers von den darin enthaltenen Stickſtoffverbindungen in überwiegendem Grade bedingt iſt, ſo motivirt ſich daraus die von Bouſſingault vorgeſchlagene Werthsbeſtimmung der verſchiedenen Düngerarten nach ihrem Stickſtoffgehalte. Bei dieſer Werthsbeſtimmung iſt vorausgeſetzt, daß der Dünger den Stickſtoff in einer löslichen oder den Pflanzenwurzeln durch ihr Aufſaugungsvermögen zugänglichen Form theils ſchon enthalte, theils dieſelbe bei der im Boden fortſchreitenden Verweſung annehme, ferner daß die unorganiſchen Nahrungsſtoffe, welche die Pflanze verlangt, in hinreichender Menge entweder ſchon im Boden enthalten ſind, oder daß ſie die Stickſtoffverbindungen im Dünger gewiſſermaßen ſelbſtverſtändlich begleiten.

Letztere Voraussetzung ist zutreffend für den in allen Beziehungen mit Recht als Normaldünger geltenden Stallmist und für alle sonstigen Düngerarten, welche vorzugsweise aus animalischen Auswurfsstoffen, oder aus einem Gemische thierischer und vegetabilischer Verwesungsprodukte, auch wohl aus letzteren allein bestehen. Entspricht dagegen ein stickstoffhaltiger Düngstoff in seinen anderweitigen Bestandtheilen nur einseitig dem Nahrungsbedürfniß der Culturgewächse, wie es z. B. beim Chilisalpeter und dem schwefelsauren Ammonium der Fall ist, so kann er wohl in einzelnen Fällen große Ernteerträge herbeiführen, sofern der Boden noch hinreichenden Vorrath an jenen sogenannten Pflanzennährstoffen hat; er wird aber auch ebenso gewiß da, wo letzteres nicht der Fall ist, die erwartete Wirkung versagen, und höchstens vorübergehend den Saaten das Ansehen gesteigerter Ueppigkeit geben. — Am meisten scheinen dem Bouſſingault'schen Principe der Düngerwerthsbestimmung die ausgezeichneten Erfolge von solchen Düngemitteln, welche gar keinen Stickstoff enthalten, oder in denen seine Menge zu gering ist, als daß sich daraus die beobachtete Wirkung herleiten läßt, zu widersprechen. Diese Fälle sind aber so zu deuten, daß der Stickstoffgehalt des Bodens vorübergehend oder für einzelne Glieder einer Fruchtfolge sich noch ausreichend erweist, wenn durch die stickstofffreien Düngstoffe dem Mangel an Bodenbestandtheilen, welche die Aufschließung gebundenen Stickstoffs bewirken, abgeholfen wird, oder wenn die betreffenden Gewächse nur mineralischer Nahrungsstoffe bedürfen, um sich die vorhandenen Vorräthe an assimilirbaren Stickstoffverbindungen aus dem Boden aneignen zu können. Die verschiedenen Kategorien der Culturgewächse verhalten sich in Bezug auf das Vermögen, dem Boden die in demselben enthaltenen Stickstoffverbindungen zu entziehen, sehr ungleich. Es liegt dies theils in der Art der Bewurzelung, namentlich ob die aufsaugenden Wurzeln mehr oder minder tief in den Boden eindringen, theils darin begründet, ob sie mehr auf die leichter löslichen Bodenbestandtheile angewiesen sind, oder ob sie die Kraft, womit die feinerdigen Gemengtheile des Bodens die an und für sich löslichen Pflanzennahrungsstoffe mechanisch festhalten, durch ihr Aufsaugungsvermögen zu überwinden im Stande sind. Durch diese Verschiedenheit ist hauptsächlich die richtige Stellung der einzelnen Culturgewächse in der Fruchtfolge bedingt. — Wir folgern aus solchen Betrachtungen, daß der Werth aller Düngungsmittel, welche nicht in Bezug auf ihre Zusammensetzung den universellen Charakter des Stallmistes haben, nur ein relativer nach Maßgabe der Bodenbeschaffenheit und der zu cultivirenden Gewächse wechselnder, und daher für jeden besonderen Fall durch besondere Düngungsversuche, denen stets die chemische Untersuchung des Düngers, unter Umständen auch die des Bodens, zur Seite stehen muß, zu bemessen sei. Bei der Wahl käuflicher Düngemittel werden wir immer am sichersten gehen, wenn wir diejenigen anwenden, welche in ihrem Stickstoffgehalte und zugleich in der Beschaffenheit und Menge der unverbrennlichen Bestandtheile dem Zusammensetzungsverhältnisse der Culturgewächse am nächsten kommen. Es ist deshalb der Preis eines Düngemittels nur nach seinem Gehalte

an assimilirbaren Pflanzennährstoffen zu bemessen, und aus der Menge derselben leicht zu berechnen, wenn für dieselben ein bestimmter Preis festgesetzt ist. Kostet also z. B. das Pfund Stickstoff 120 Pfennige, das Pfund Phosphorsäure 50, so würde ein Centner Dünger mit 10 Procent Stickstoff und ebensoviel löslicher Phosphorsäure einen wirklichen Werth von 17 Mark haben. Es ist deshalb beim Ankauf künstlicher Düngemittel durchaus nothwendig, sich von dem wirklichen Gehalte derselben an Pflanzennährstoffen zu überzeugen, und es ist daher Pflicht eines jedne Landwirthes, Proben der von ihm zu kaufenden Düngemittel an die eigens zu diesem Zwecke überall errichteten Dünger-Control-Stationen zur chemischen Untersuchung einzusenden. Bei anderer Gelegenheit werden wir übrigens hierauf noch wieder zurückkommen.

So sehr auch unter vielen wirthschaftlichen Verhältnissen der Ankauf von Dünger motivirt sein mag, so wird doch jeder intelligente Landwirth vor allen Dingen dafür zu sorgen haben, daß diejenigen Düngstoffe, welche die eigene Wirthschaft liefert, derselben möglichst unverkürzt und in der ihrer Wirksamkeit entsprechendsten Form zu Nutzen kommen, und daß die sonstigen Schätze, welche das Gutsareal aufgespeichert enthält, z. B. Moder, nutzbar gemacht werden. Wenn bei der Behandlung, Aufbewahrung und Verwendung des Stallmistes auch schon bei der Disponirung über den Viehstand, die Art der Fütterung und die zur Auffammlung und Aufbewahrung der Excremente dienenden Hülfsmittel die Rücksicht für den Stickstoff in erster Reihe steht, so geht dies aus der richtigen Schätzung seines hohen Werthes und aus der Würdigung der Verluste hervor, welche der Dünger in seinem Stickstoffgehalte erleidet, wenn das Ammoniak sich daraus verflüchtigt, oder wenn dasselbe, ebenso wie der in Form von Salpetersäure darin enthaltene Stickstoff, durch Auswaschung verloren geht.

Die wichtigsten Verbindungsformen des Stickstoffs, welche in der Luft, in den wässerigen atmosphärischen Niederschlägen, im Boden und Dünger vorkommen, sind Ammoniak und Salpetersäure, ersteres an Kohlensäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, humusartige Säuren u. s. w., die Salpetersäure an Kali, Natron, Ammoniak, Kalkerde gebunden. Beide Formen können von den Gewächsen zur Bildung organischer Stickstoffverbindungen verwendet werden, und wenn auch der Düngungseffect der einen oder der anderen für gleiche Mengen Stickstoff nicht immer derselbe ist, so erklärt sich dies mehr aus äußeren zufälligen Verhältnissen, als aus einer von manchen Agriculturchemikern behaupteten, aber bis jetzt weder wissenschaftlich, noch durch praktische Erfahrungen constatirten ungleichen Assimilirbarkeit im Pflanzenorganismus. — Sind die Bedingungen zur Aufnahme von salpetersauren oder Ammonium-Salzen durch die Wurzeln (oder letzterer Salze auch durch die Blätter) vorhanden, und findet in der Pflanze selbst ein lebhafter Stoffumsatz statt, sind also z. B. die Salze kurz vor einem warmen Regen auf junge Saaten ausgestreut, so giebt sich an dem oft schon nach wenigen Tagen deutlich hervortretenden dunklen Grün der Blätter und dem sonstigen Ansehen der Pflanzen die große Schnelligkeit zu erkennen, womit der

Stickstoff zur Assimilirung gelangt. Es gelang Schulze durch Ausstreuen von Chilisalpeter oder schwefelsaurem Ammonium auf Getreidefeldern im Frühjahr bei günstiger Witterung jedesmal, indem die bestreuten Stellen die Form eines riesigen N hatten, die Bedeutung des Stickstoffs auf weite Entfernung hin ad oculos zu demonstriren, indem das N lange Zeit, zuweilen bis zur Ernte stark hervorleuchtete.

§. 59. Ueber die unzähligen, in landwirthschaftlichen Schriften publicirten Düngungsversuche mit stickstoffhaltigen Salzen, bei welchen der Stickstoff allein und nicht zugleich die übrigen Bestandtheile der Verbindung den Düngungseffect bedingen sollten, ebenso über die im Großen gemachten Erfahrungen von dem Düngungswerthe des Chilisalpeters und schwefelsauren Ammoniums kritisch zu berichten, würde uns hier von unserm eigentlichen Ziele zu weit abführen. Um aber die Art und Weise, in welcher derartige Versuche, sollen sie anders ihren Zweck erreichen, ausgeführt werden müssen, darzulegen, möge die Wiedergabe eines von Schulze 1847 zu Eldena angestellten Versuches gestattet sein.

Das Versuchsareal war einer von den damals in 10 Feldern*) bewirthschafteten Außenschlägen der Eldenaer Wirthschaft, ein Weizenfeld, welchem die umgebrochene Stoppel von zweijähriger Kleeweide als Düngung diente. Der Boden des Feldes ist ein lockerer mürber (sandiger) Lehm mit einem Untergrunde von ähnlicher mechanischer Beschaffenheit, soweit letztere nicht durch den größeren Humusgehalt der Ackererde bedingt ist. Die Zusammensetzung der oberen Bodenschicht, durch die mechanischen Trennungsmittel des Siebens und Schlämmens bestimmt, ergab in 100 Gewichtstheilen: 1,10 kleine Steine nebst 0,105 gröberen organischen Fasern (Stoppel- und Wurzelreste), 3,769 grandigen Sand nebst 0,153 organischen Fasern (feineren Stoppel- und Wurzelresten), 66,047 Streusand nebst 0,79 verbrennlicher Substanz, 17,257 Staubsand nebst 0,933 verbrennliche Substanz, 11,827 feinste abschlämmbare Theile. Die wasserhaltende Kraft der Erde (die von 100 Gewichtstheilen trockener Erde bei ständiger Durchnässung verschluckte Wasserquantität) war = 35,8 Procent. Durch chemische Untersuchung wurden gefunden: 1. Glühverlust der bei 110° C. getrockneten Erde = 3,905 Procent. 2. Humusgehalt, berechnet aus der bei der Verbrennung erhaltenen Kohlensäuremenge = 2,35 Procent. 3. Stickstoffgehalt = 0,13 Procent. 4. Wasserauszug: 1 Kilo Erde mit 2 Liter destillirten Wassers von gewöhnlicher Temperatur extrahirt, der Extract abgedampft gab 0,797 Gramm trockener Substanz (also 0,0797 Procent vom Gewichte der Erde), welche nach dem Glühen unter Luftzutritt 0,45 unverbrennlichen Rückstand hinterließ, also 0,34 (= 43,03 Procent) verbrennliche Bestandtheile enthielt. Die 0,45 Gramm Extractasche bestanden aus 0,09 Kieselerde, 0,13 phosphorsauren Erden, 0,11 kohlensaurer

*) 1. Hackfrüchte, gedüngt, 2. Sommergetreide, 3. Mäheklee, 4. Weide und Johannisbrache, 5. Winterung, 6. Brache, gedüngt, zum Theil mit Mengefutter, 7. Winterung, 8. Kleeweide, 9. Kleeweide und Johannisbrache, 10. Winterung.

Kalkerde, 0,041 Kali, 0,02 Natron, 0,059 Schwefelsäure und Chlor (beide nur aus dem Verluste bestimmt). Ein in Bezug auf die Bedeutung des Düngungsversuches wesentlicher Mangel bei der Analyse des Wasserauszuges der Erde war die Unterlassung eines genauen Eingehens auf die in demselben enthaltenen Mengen von Ammoniak und Salpetersäure, wozu es der Extrahirung einer Portion von mindestens 5 Kilo Erde bedurft hätte. Auch die Bestimmung des Stickstoffs der ganzen Erde war insofern unvollkommen, als daneben die Menge des in Form von Ammoniak darin enthaltenen Stickstoffs hätte besonders ermittelt werden müssen. 5. Säureauszug: 100 Gramm Erde wurden bei Luftzutritt geglüht, der Rückstand mit concentrirter wässeriger Salzsäure bis zu vollständiger Auflösung des Eisenoxydes gekocht, das Gemisch mit Wasser verdünnt, filtrirt, das Filtrat analysirt; es wurden darin gefunden: 0,263 Kalkerde, 0,210 Magnesia, 0,058 Kali, 0,047 Natron, 1,658 Eisenoxyd, 1,298 Thonerde, 0,034 Manganoxyd, 0,051 Schwefelsäure, 0,112 Phosphorsäure.

Eine dem Ansehen nach möglichst ebene und gleichartige Parthie des Ackers wurde in 24 kleinere Felder von je 18 Quadratruthen oder je $^1/_{10}$ Magdeburger Morgen getheilt, und diese Theile durch Furchen von einander getrennt. Die zu dem Versuche zunächst bestimmten Salze waren Chilisalpeter (salpetersaures Natrium) und Salmiak (Chlorammonium). Das erstere verlangte einen comparativen Versuch mit einem anderweitigen Natriumsalze, damit die etwaige Wirkung des Chilisalpeters nicht dem darin enthaltenen Natrium zugeschrieben werden konnte; die Wahl fiel auf schwefelsaures Natrium, als ein möglichst neutrales Salz, von welchem keine Nebenwirkungen außer den durch seine Bestandtheile unmittelbar bedingten zu erwarten waren. Der Salmiak verlangte daneben einen besondern Versuch mit einer anderweitigen Chlorverbindung; es wurde dazu Kochsalz gewählt. Es lag nahe, den ganzen Versuch noch durch einige andere der wichtigsten mineralischen Düngungsmittel, nämlich schwefelsäure- und phosphorsäurehaltige, zu ergänzen; erstere mit besonderer Rücksicht darauf, daß durch dieselben etwa die latenten Stickstoffverbindungen des Bodens hätten aufgeschlossen werden können. Der Versuch mit Phosphorsäure war zwar mit Bezug auf die stickstoffhaltigen Salze weniger unmittelbar als durch die Erwägung motivirt, daß in den animalischen und vegetabilischen Düngstoffen der Stickstoff stets von phosphorsauren Salzen begleitet ist, und auf diese bei der Werthschätzung des Düngers mit Recht ein großes Gewicht gelegt wird. Als schwefelsäurehaltige Mineralien dienten außer dem schon erwähnten schwefelsauren Natrium Gyps (schwefelsaurer Kalk) und freie Schwefelsäure; als phosphorsaure Verbindungen phosphorsaures Natrium und Knochenerde (weiß gebrannte Knochen) in ihrem gleichen Gewichte Schwefelsäure aufgelöst, letztere vor ihrer Anwendung mit der 5fachen Menge Wasser verdünnt. Den einzelnen Düngstoffen wurden 3 Felder eingeräumt, um den Versuch auf die Wirkung verschiedener Mengen eines jeden, nämlich die einfache, doppelte und vierfache, auszudehnen. Rechnen wir die Stickstoffmenge in einer Mistdüngung, deren Wirkung auf 3 Jahre knapp ausreichen

soll, pro Magdeburger Morgen zu 30 Kilo (6 Fuder à 1000 Kilo Mist von 0,5 Procent Stickstoffgehalt), also auf jedes Jahr 10 Kilo Stickstoff, so müßte diese Menge in der zu einem Versuche bestimmten Quantität Chilisalpeter, resp. Salmiak, enthalten sein. Nun enthalten 50 Kilo reinen Chilisalpeters 8,235 Kilo Stickstoff; in 50 Kilo Salmiak dagegen sind 13,084 Stickstoff. Um 10 Kilo Stickstoff in den Boden zu bringen, würden also von Chilisalpeter beinahe $60\frac{3}{4}$ Kilo, von Salmiak fast $38\frac{1}{4}$ Kilo erforderlich sein. Hiernach motivirten sich die für den Versuch bestimmten Quantitäten des Chilisalpeters von resp. 25,50 und 100 Kilo, von Salmiak (abgerundet) resp. 16, 32 und 64 Kilo. Die von den übrigen Stoffen angewandten Mengen sind in der das Versuchsresultat darstellenden Tabelle besonders angegeben. Zur gleichmäßigen Aufbringung der einzelnen Düngstoffe wurden die festen Salze in pulverisirter Form mit ihrem mehrfachen Volum Erde gemengt, die Schwefelsäure zuerst mit ihrem 10fachen Gewichte Wasser verdünnt, und darauf mit so viel kalkfreiem Sande gemengt, daß dieser schwach angefeuchtet erschien und so ausgestreut werden konnte. In gleicher Weise wurde mit dem Gemische von Schwefelsäure und Knochenerde verfahren. Das Aufbringen der so präparirten Düngstoffe geschah an einem warmen Frühlingstage (den 17. Mai) bei einem Zustande der Luft,, welcher alsbaldigen Regen erwarten ließ. Dieser trat auch unmittelbar darauf ein und begünstigte die schnelle Auflösung der Stoffe. Schon am fünften Tage darauf fing die Wirkung des Salpeters und des Salmiaks an sichtbar zu werden durch die eintretende dunkelgrüne Färbung der mit den größeren Mengen dieser Salze gedüngten Stellen der Saat, und nach und nach überholten diese Stellen die benachbarten auch in der Höhe, überhaupt in dem Ausdrucke des üppigeren Wuchses. Die Abtheilungen mit den übrigen Düngstoffen zeigten sich während des ganzen Verlaufs der Vegetation weder unter einander noch von den ungedüngten Theilen des Feldes verschieden. Die Salmiakabtheilungen hielten mit den Feldern, auf welche die entsprechenden Mengen Chilisalpeter gekommen waren, lange Zeit gleichen Schritt, bis nach vollendeter Blüthe Neigung zum Lagern des Weizens eintrat, und dieses auf den Stellen, welche die größeren Portionen Salpeter resp. Salmiak bekommen hatten, einen solchen Grad erreichte, daß eine weitere Vergleichung des Wuchses nicht möglich war. Die Einerntung des reifen Korns, der Ausdrusch, die Sonderung von Stroh, Körnern und Kaff und die Abwägung geschah durch Herrn Borries mit größter Vorsicht und Sorgfalt. Nachstehende Tabelle weist die Resultate auf, und zwar die direct gefundenen Zahlen mit 10 multiplicirt, also gleich für den Magdeburger Morgen berechnet.

Resultat der im Sommer 1847 angestellten Kopfdüngungsversuche mit Weizen:

Düngungsmittel	Quantum des Düngers pro Morgen	Ertrag an Stroh pro Morgen	Stroh-Ertrag pro Morgen als Durchschnitt der je 3 Versuche	Ertrag an Kaff pro Morgen	Kaff-Ertrag pro Morgen als Durchschnitt der je 3 Versuche	Ertrag an Korn pro Morgen	Korn-Ertrag pro Morgen als Durchschnitt der je 3 Versuche
	Pfund	Pfund	Pfund	Pfund	Pfund	Pfund	Pfund
Chilisalpeter	200	1952	3174	174	228	748	1462
	100	4320		284		2018	
	50	3250		227		1620	
Salmiak	128	6600	4260	205	192	2985	2020
	64	3420		190		1395	
	32	2760		180		1680	
schwefelsaures Natrium (krystallisirt)	200	2643	2712	200	217	1518	1412
	100	2785		235		1241	
	50	2709		216		1478	
Kochsalz	80	2577	2759	227	230	1250	1398
	40	2870		235		1515	
	20	2832		227		1430	
Gyps	100	2615	2678	208	203	1298	1412
	50	2937		227		1364	
	25	2482		174		1573	
phosphorsaures Natrium (krystallisirt)	60	2660	2127	180	163	1335	1053
	30	2180		150		1040	
	15	1540		160		785	
Knochenerde mit dem gleichen Gewichte Schwefelsäure	60	2624	2779	208	220	1430	1414
	30	3041		227		1582	
	15	2672		227		1230	
Schwefelsäure	30	2350	2665	170	221	1127	1340
	15	2966		265		1492	
	7½	2653		227		1402	

§. 60. In den Gasen des thierischen Körpers finden wir überall Stickstoff theils als Bestandtheil der Luft, sofern diese an der Bildung der Gasgemenge Antheil nahm, theils als Zersetzungsproduct der stickstoffhaltigen organischen Stoffe des Thierkörpers. Valentin fand die Magengase alter, aber kräftiger, mit Heu und Hafer, resp. nur mit Hafer gefütterter Pferde zusammengesetzt in 100 Raumtheilen aus 44,35 resp. 55,64 Kohlensäure, 0,90 leichtem Kohlenwasserstoff, 2,7 resp. 4,92

Schwefelwasserstoff, 0,66 resp. 12,29 Wasserstoff, 7,16 resp. 0,77 Sauerstoff, 44,23 resp. 25,58 Stickstoff. Im Dünndarm ist meistens weniger Luft als im Dickdarm enthalten. Das Gas aus dem oberen Theile von dem Dünndarm des mit Hafer und Heu gefütterten Pferdes enthielt 18,83 Kohlensäure, 0,45 Grubengas, 1,61 Schwefelwasserstoff, 5,76 Sauerstoff, 73,35 Stickstoff. Das Blinddarmgas desselben Pferdes bestand aus 77,7 Kohlensäure, 10,23 Stickstoff, 4,67 Wasserstoff, 4,09 Grubengas, 2,09 Schwefelwasserstoff, 1,29 Ammoniak; das Mastdarmgas aus 47,94 Kohlensäure, 24,39 Stickstoff, 13,82 Wasserstoff, 11,82 Grubengas, 0,54 Schwefelwasserstoff, 1,49 Ammoniak.

Ueber den Stickstoffgehalt der exspirirten Luft sind die Angaben noch sehr schwankend, so daß das aus den früheren Beobachtungen geschöpfte Resultat, wonach die exspirirte Luft mehr Stickstoff enthalten sollte als die eingeathmete, als noch nicht erwiesen anzusehen ist. Für unsere Kenntniß von der Menge und Zusammensetzung der im Blute aufgelöst enthaltenen Gase sind am belehrendsten die unter Bunsen's Leitung von L. Meyer angestellten Versuche, wonach 100 Raumtheile arteriellen Blutes 20,88 Volumina eines Gasgemisches von 12,43 Sauerstoff, 2,83 Stickstoff und 5,62 (freie) Kohlensäure, bei einem andern Versuche 28,24 Volumina eines Gasgemisches von 18,42 Sauerstoff, 4,55 Stickstoff und 5,28 Kohlensäure gelöst enthielten. Während in dem venösen Blute die Menge der aufgelösten Kohlensäure diejenige des Sauerstoffs in dem Verhältnisse von 71,6 zu 15,3 überwiegt, also in dieser Beziehung ein umgekehrtes Verhältniß wie bei dem arteriellen Blute stattfindet, zeigt sich in dem Stickstoffgehalte des Gasgemisches bei beiderlei Blut kein wesentlicher Unterschied; die Menge desselben beträgt nach Magnus 13 bis 14,5 Procent des Gasgemisches.

Der Stickstoff macht einen wesentlichen Elementarbestandtheil der Organsubstanzen des Thierkörpers und der in den Metamorphosenkreis derselben gehörigen Stoffe aus, welche jenen als Bildungsmaterial dienen und aus ihrer chemischen Umsetzung bei den vitalen Processen hervorgehen. Das procentische Verhältniß des Stickstoffs zu den übrigen Elementarbestandtheilen des Thierkörpers wird hauptsächlich durch die wechselnden Mengen (stickstofffreien) Fettes modificirt. Für die Zusammensetzung der wichtigsten stickstoffhaltigen Bestandtheile des Thierkörpers ist hauptsächlich maßgebend die fettfreie Muskelsubstanz, welche mit Einschluß des Bindegewebes im trockenen Zustande besteht aus 50,01 Procent Kohlenstoff, 6,57 Wasserstoff, 15,07 Stickstoff, 21,43 Sauerstoff, 1,06 Schwefel und 5,86 Mineralsubstanz. Bidder und Schmidt untersuchten einen jungen Kater, der 1505 Gramm wog und fanden dabei folgende Zahlen: Die Trockensubstanz betrug 32,039 Procent; es enthielten 1000 Gewichtstheile des Thieres 679,61 Wasser, 148,92 Kohlenstoff, 20,19 Wasserstoff, 35,45 Stickstoff, 54,78 Sauerstoff, 2,43 Schwefel, 1,88 Natrium, 1,51 Chlor, 51,02 phosphorsaure Erden nebst etwa 0,4 Eisen und 4,41 andere Salze mit 2,12 Phosphorsäure.

Nachstehende Tabelle giebt eine Zusammenstellung der elementaren Zusammensetzung der wichtigsten Thierstoffe, so daß daraus der Stickstoff-

gehalt derselben und sein Verhältniß zu den übrigen Elementarbestandtheilen zu ersehen ist:

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff	Schwefel
Bluteiweiß	53,0	7,1	22,7	15,6	1,3
Eiereiweiß	53,4	7,0	22,3	15,7	1,6
Blutfaserstoff . . .	52,5	6,9	24,0	15,5	1,1
Muskelfaserstoff . . .	54,8	7,3	20,6	16,2	1,1
Käsestoff	53,5	7,1	22,6	15,6	1,0
Leimgewebe	49,8	7,2	24,7	18,3	
Knorpelgewebe . . .	50,7	6,9	27,7	14,7	
Hornsubstanz (Haare ꝛc.)	52,0	6,7	20,8	17,2	3,3
Chitin	46,4	6,4	41,2	6,0	
Cholsäure	67,1	9,3	20,6	3,0	
Taurocholsäure . . .	62,5	9,4	22,5	2,8	3,2
Taurin (Amidoisäthionsäure)	19,2	5,6	38,4	11,2	25,6
Glykokoll	32,0	6,7	42,6	18,7	
Leucin	55,0	9,9	24,4	10,7	
Tyrosin	59,7	6,1	26,5	7,7	
Kreatin	36,6	6,9	24,4	32,1	
Kreatinin	42,5	6,2	14,1	37,2	
Sarkin (Hypoxanthin) .	44,1	2,9	11,8	41,2	
Inosinsäure	32,8	3,8	48,1	15,3	
Harnstoff	20,0	6,7	26,6	46,7	
Harnsäure	35,7	2,4	28,6	33,3	
Hippursäure	60,7	5,0	26,5	7,8	
Allantoïn	30,4	3,8	30,4	35,4	
Cystin	29,8	5,8	26,4	11,6	26,4

Verbindungen des Stickstoffs.

§. 61. Der Stickstoff verhält sich in seinen Verbindungen sowohl drei- als fünfwerthig. Von seinen unorganischen Verbindungen sind es besonders diejenigen mit Sauerstoff und Wasserstoff, welche unser Interesse in Anspruch nehmen müssen. Von den letzteren ist es besonders das Ammoniak, welches sich ganz als Base verhält, und daher seine Stelle am besten bei der Besprechung dieser findet. Unter den Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs begegnen wir einigen, die den Charakter von Säuren haben, und es dürfte daher, bevor wir zu ihrer näheren Beschreibung übergehen, ganz angemessen sein, einige Bemerkungen über Säuren im Allgemeinen vorauszuschicken.

Der Begriff von Säure oder saurem Stoffe ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt und zwar als das Ursächliche im Geschmacke verschiedener, theils frischer, theils gegohrener Pflanzensäfte. Besondere Säuren unterschied man anfänglich nicht, sondern identificirte alles Saure mit dem Essig. Daher ist es zu erklären, daß sowohl im Griechischen wie im Lateinischen das Wort, „sauer" nur das Adjectivwort für das Substantivum „Essig" ist. Später, als durch die Araber noch andere

Flüssigkeiten bekannt geworden waren, welche nicht nur in dem sauren Geschmacke, sondern auch in anderen charakteristischen Eigenschaften dem Essig gleich kamen, mußte demgemäß der Begriff von Säure erweitert werden. Die Ansichten der spätern Chemiker über die Säuren und besonders über die Constitution ihrer als Salze bekannten Verbindungen sind nun, je nach den herrschenden Theorien, sehr verschieden gewesen. Eine ausführlichere Darstellung jedoch der geschichtlichen Entwickelung des Begriffs Säure und Salz würde uns für unsern Zweck zu weit führen, und es mag nur noch bemerkt sein, daß die Untersuchungen, welche zur richtigen Feststellung dieses Begriffes angestellt wurden, die wesentlichsten Förderungsmittel der wissenschaftlichen Chemie gewesen sind.

Nach dem heutigen Standpunkte der Chemie haben wir die Säuren anzusehen als wasserstoffhaltige Verbindungen, deren Wasserstoff durch äquivalente Mengen irgend eines Metalles ersetzt werden kann. Diese Ersetzung von Wasserstoff geschieht, wenn die Säuren mit Metallen oder den Verbindungen dieser mit Sauerstoff (Oxyden) oder Hydroxyl (Hydroxyden) zusammenkommen. Im ersteren Falle wird der Wasserstoff frei, während er sich in den andern beiden Fällen mit dem Sauerstoff des Oxyds oder dem Hydroxyl des Hydroxyds zu Wasser vereinigt. Einige Beispiele mögen dies klar machen.

$$\underset{\text{Schwefelsäure}}{S\,O_4\,H_2} + \underset{\text{Zink}}{Zn} = \underset{\text{schwefelsaures Zink}}{S\,O_4\,Zn} + \underset{\text{Wasserstoff}}{2\,H}$$

$$\underset{\substack{\text{Chlorwasserstoffsäure}\\(\text{Salzsäure})}}{2\,HCl} + \underset{\substack{\text{Calciumoxyd}\\(\text{Kalk})}}{Ca\,O} = \underset{\text{Chlorcalcium}}{Ca\,Cl_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2\,O}$$

$$\underset{\text{Salpetersäure}}{N\,O_3\,H} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{K\,O\,H} = \underset{\text{salpetersaures Kalium}}{N\,O_3\,K} + \underset{\text{Wasser}}{H_2\,O}$$

Da, wie schon aus diesen Beispielen zu ersehen ist, der Wasserstoffgehalt eines Säuremoleküls verschieden ist (die Schwefelsäure enthält 2, die Salz- und Salpetersäure nur je 1 Atom), so theilt man die Säuren nach der Anzahl dieser durch Metalle ersetzbaren Wasserstoffatome ein in einbasische, zweibasische, dreibasische, u. s. w.

Die Verbindungen, welche entstehen, wenn der Wasserstoff einer Säure durch ein Metall vertreten wird, haben den Namen Salze, und werden bei den betreffenden Metallen näher besprochen werden.

Als charakteristisches Kennzeichen für die in Wasser löslichen Säuren ist noch anzuführen, daß dieselben sauren Geschmack besitzen und blaues Lackmuspapier roth färben. Man bezeichnet diese Färbung als saure Reaction.

§. 61a. Das Vorkommen und die Bildung der Oxyde des Stickstoffs im Allgemeinen betreffend, so ist davon schon in den vorhergehenden Abschnitten die Rede gewesen, und verdient hier nur noch kurz berührt zu werden. Da diese Frage eine der wichtigsten für die Agriculturchemie ist, so ist es erklärlich, daß Versuche zu ihrer Lösung allseitig angestellt worden sind, ohne jedoch bis jetzt zu einem allgemein befriedigenden Resultate geführt zu haben. Die directe Oxydation des Stickstoffs wurde schon 1784 durch Cavendish nachgewiesen, welcher fand, daß beim

Hindurchschlagen elektrischer Funken durch ein abgesperrtes Gemisch von Stickstoff und Sauerstoff geringe Mengen beider Gase zu Salpetersäure vereinigt werden. Man schloß hieraus mit Recht, daß auch durch die bei Gewittern stattfindenden elektrischen Entladungen gewisse Mengen von Salpetersäure gebildet werden. Eine Hauptquelle für den in der Luft enthaltenen gebundenen Stickstoff haben wir sehr wahrscheinlich in der Verdunstung von Wasser zu suchen, bei welcher sich, wie schon bemerkt, nach Schönbeins Untersuchungen stets geringe Mengen salpetrigsauren Ammoniums bilden. Sind diese Mengen an und für sich auch nur klein, so hören sie auf dies zu sein, wenn wir bedenken, wie viel Wasser täglich an der Luft verdunstet, und wie groß die Oberfläche des Erdbodens, der Pflanzen u. s. w. ist, an welcher diese Verdunstung sich vollzieht.

Wenn nun auch die Untersuchungen über die Bildung von Stickstoffverbindungen in der Natur noch lange nicht als abgeschlossen zu betrachten sind, so steht so viel fest, daß die Menge des auf diese Weise gebundenen Stickstoffs durchaus nicht ausreicht, dem Bedürfnisse der Pflanzen zu genügen, vielmehr haben wir die hauptsächlichste Stickstoffquelle immer den verwesenden organischen Substanzen zuzuschreiben, und, wo diese fehlen, müssen dem Boden künstlich Stickstoffverbindungen zugeführt werden, wenn derselbe gute Ernten liefern soll.

Die Salpetersäure.

$$N O_3 H = N O_2 . OH.$$

§. 62. Die Nachrichten über das Bekanntsein freier Salpetersäure reichen nicht über die Mittheilungen des arabischen Chemikers Geber vom 8. Jahrhundert unserer Zeitrechnung zurück. Die dort gelehrte Bereitung derselben, welche sich auf trockene Destillation eines Gemisches von Salpeter mit Vitriol und Alaun gründet, war bei den abendländischen Chemikern mit geringen Modificationen bis zum 16. Jahrhundert im Gebrauche, um welche Zeit auch ihre Anwendung zur Scheidung des Goldes vom Silber (daher der Name Scheidewasser) bekannt wurde. Das Verdienst, zur Abscheidung der Salpetersäure aus dem Salpeter zuerst die Benutzung von Vitriol gelehrt zu haben, wird Glauber († 1668) zugeschrieben. An diese Bereitungsweise knüpft sich vom 18. Jahrhundert an die auf Abscheidung aus dem Salpeter bezügliche Bezeichnung, während der ältere Name meist Aqua fortis gewesen war. Von den Salzen der Salpetersäure ist der Kalisalpeter am längsten bekannt, und wurde als ein besonders von der Soda, welche bei den Alten als nitrum bezeichnet war, verschiedenes Salz auch erst im 8. Jahrhundert erkannt. Neben dem ursprünglichen Namen sal petrosum oder sal petrae, wovon die in Deutschland üblich gebliebene und danach auch auf die freie Säure übertragene Bezeichnung stammt, wurde später und zwar zuerst im 13. Jahrhundert die Bezeichnung sal nitri gebräuchlich. Seitdem die früher nitrum benannte Soda zu Ende des 16. Jahr-

REESE LIBRARY UNIVERSITY CALIFORNIA

hunderts zuerst unter dem Namen Natron aus dem Orient nach Europa kam, fand das Wort nitrum als wissenschaftliche Benennung des Salpeters allgemeinen Eingang, und begründete zugleich die dauernd in Gebrauch gebliebene lateinische (auch französische und englische) Bezeichnung der Salpetersäure und ihrer Salze.

Das Vorkommen freier Salpetersäure in der Natur ist entweder ganz zu negiren, oder beschränkt sich auf etwaige minutiöseste und auch nur vorübergehend vorhandene Mengen derselben in der Atmosphäre, unmittelbar nachdem die Bedingungen ihrer Entstehung, besonders elektrische Entladungen, wirksam waren. Als Bestandtheil des Regenwassers fand sie zuerst Marggraf 1751, ohne jedoch den Nachweis zu liefern, ob sie darin frei oder an Ammoniak gebunden enthalten sei. Salpetersaure Salze, besonders das Kalium-, Natrium-, Ammonium-, Calcium- und Magnesiumsalz gehören zu den über die ganze Erde verbreiteten, zuweilen reichlicher angehäuften, meist jedoch in nur geringer Menge vorhandenen Gemengtheilen des Bodens und anderer lockerer Erdgemische, poröser Gesteine und aller natürlichen Wässer (vergl. übrigens §. 57). Aus den gleich nachher näher zu erörternden Bedingungen der gewöhnlichen Entstehung salpetersaurer Salze ergiebt sich, daß ihr Vorkommen einmal in feuchten und warmen Klimaten, und dann an allen Herden der Verwesung stickstoffreicher organischer Körper, besonders da, wo atmosphärischer Sauerstoff auf ammoniakhaltige oder mit ammoniakalischen Dämpfen in Berührung kommende kalkige Erdgemische dauernd einwirkt, relativ reichlicher sei. Beim gewöhnlichen oder Kali-Salpeter und bei dem Natron- oder Chilisalpeter wird das besonders reiche Vorkommen derselben in einzelnen Ländern näher zu besprechen sein. Die Leichtlöslichkeit der salpetersauren Salze bedingt es, daß sie von da, wo sie sich bildeten, nach andern Orten hingelangen; das capillare Aufsteigen und die Verdunstung der wässerigen Lösung giebt häufig Veranlassung zu salpeterhaltigen Efflorescenzen. Im Brunnenwasser fand zuerst Marggraf (1761) zu Berlin, Cavendish (1767) zu London Salpeter. Wenn man im gewöhnlichen Leben von salpetrigem Wasser spricht, so ist diese Bezeichnung eine ganz verkehrte, es ist damit nur ein hartes, beim Kochen salzige Massen (kohlensaures und schwefelsaures Calcium u. s. w.) absetzendes Wasser gemeint. Ebenso ist in den bei weitem häufigeren Fällen die krystallinische Auswitterung aus feuchtem Mauerwerk und aus manchen Erdgemischen keineswegs Salpeter, sondern kohlensaures Natrium, und was man Salpeterfraß bei Gemäuer nennt, ist in der Regel nur eine durch den Kochsalzgehalt des Mörtels und der Steine bedingte fortgesetzte Bildung kohlensauren Natriums. Wirklicher Salpeter bildet sich und efflorescirt allerdings unter ähnlichen Umständen, jedoch nur da, wo das Mauerwerk resp. die Erdgemische von Urin, Mistjauche oder sonstigen ammoniakalischen Gemischen imprägnirt, davon infiltrirt, oder durch Vermittelung von Capillaritätswirkung geschwängert sind, oder von ammoniakhaltiger Luft dauernd durchdrungen worden; auch ist die Häufigkeit dieser dem Auge sich bemerklich machenden Salpeterbildung wesentlich von der Lufttemperatur abhängig, weshalb man in kälterem Klima,

selbst schon im nördlichen Deutschland, Salpetereffloreszenzen nur selten zu sehen Gelegenheit hat. Selbst der durch mikroskopische Pilzvegetation hervorgebrachte weißliche Anflug auf abgetrockneten Oberflächen humusartiger Erden gehört zu der Kategorie der durch Unkenntniß des Gegenstandes als Salpeter bezeichneten Erscheinungen.

Das Vorkommen salpetersaurer Salze im Ackerboden, ebenso ihre Bildung im Dünger, ist ein Gegenstand, der in neuerer Zeit gesteigerte Aufmerksamkeit auf sich gelenkt hat, und zwar von dem doppelten Gesichtspunkte aus: einmal im Zusammenhange mit der Frage, welche sich auf den Ursprung der für die Pflanzennahrung nöthigen Stickstoffverbindungen und ihrer sichersten Conservirung beziehen; sodann was die dem Ernährungsbedürfniß der Gewächse entsprechendste Verbindungsform des Stickstoffs betrifft. Da es niemals freie Salpetersäure, sondern nur Salze derselben sind, welche sich im Dünger und Boden bilden, so repräsentirt der in diese Verbindungsform umgesetzte Stickstoff eine Substanz, welche vor dem Ammoniak und kohlensaurem Ammonium voraus hat, daß sie nicht wie diese flüchtig, das dieselbe enthaltende Gemisch also vor dem durch Verflüchtigung bedingten Stickstoffverluste gesichert ist. Außer der Verflüchtigung ist aber das Ammoniak, gegenüber der an Basen gebundenen Salpetersäure, auch noch andern Einwirkungen unterworfen, durch welche es der Pflanzenernährung verloren gehen kann, nämlich dadurch, daß es von humusartigen Substanzen gebunden sich mit diesen zu unlöslichen Verbindungen combinirt, welche bei dauerndem Luftabschluß zuletzt unverweslich, mithin für die Pflanzennahrung unverwerthlich werden. Unzweifelhaft ist es, daß diejenige Mischung und Behandlung des Bodens, welche die Bildung salpetersaurer Salze begünstigt, im Allgemeinen als die der Herbeiführung größter Fruchtbarkeit günstigste angesehen werden kann, wenn damit auch keineswegs bewiesen ist, daß der Erfolg in der gebildeten Salpetersäure zu suchen sei. Es fragt sich nun, ob derselbe auch auf die Behandlung des Düngers, so lange er dem Boden nicht einverleibt ist, gleiche Anwendung hat. Bei concentrirten Düngerarten von reichem Gehalte an Ammoniumsalzen, z. B. Guano, versteht es sich von selbst, daß sie nicht mit Kalk, überhaupt alkalischen Substanzen vermischt werden dürfen, bevor sie durch einen relativ großen Ueberschuß feuchten Erdgemisches mit letzterem in diejenige innige Berührung gebracht sind, welche zu der, wenn auch nur vorläufig mechanischen Bindung des Ammoniaks ausreicht. Für Stallmist dagegen könnte, da derselbe durch seinen reichen Gehalt an humusbildenden und daher zur Bindung von Ammoniak disponirten organischen Substanzen, ebenso durch seinen großen Feuchtigkeitsgehalt, ganz andere Vorbedingungen hat, die auf Salpeterbildung hin gerichtete Behandlungsweise desselben schon auf der Düngstätte hinreichend motivirt erscheinen, um wenigstens zu comparativen Versuchen über dieses immer neue und wichtig bleibende landwirthschaftliche Thema einzuladen.

Ebenso wie man in jedem Stallmistdünger, welcher einige Zeit der Verwesung unterworfen war, leicht salpetersaure Salze nachweisen kann, so findet man solche auch in jedem frisch gedüngten Boden, und kann

in dessen Wasserauszügen während der warmen Jahreszeit eine rasche Zunahme beobachten, bis mit eintretendem Consum der löslichen Bodenbestandtheile durch die Vegetation alsbald ein Zeitpunkt kommt, von wo an die Menge der Salpetersäure sich rasch vermindert. Während noch im ersten Jahre nach der Düngung der Abdampfungsrückstand des Erdextractes so reich an Salpetersäure ist, daß er beim Verkohlen Verpuffungserscheinungen zeigt, bedarf es meist schon im folgenden Jahre der Anwendung empfindlicher Reagentien zum Nachweis des Vorhandenseins von Salpetersäure, und noch mehr zeigt sich diese im dritten Jahre vermindert, wenn nicht der Boden ganz unabhängig von dem aufgebrachten Dünger die Bedingungen fortgesetzter Salpeterbildung in reicherem Maße in sich schließt. Das Vorkommen von Salpetersäure in Quellwässern ist leicht begreiflich aus dem Vorhandensein derselben in den Erdschichten, welche das Wasser auf seinem Verlaufe durchzog, und aus dem Umstande, daß die salpetersauren Salze nicht zu denjenigen löslichen Bodenbestandtheilen gehören, welche von erdigen Substanzen durch Adhäsion festgehalten werden und dadurch in gewissem Grade vor Auswaschung geschützt sind.

Gleichwie die Bildung salpetersaurer Salze durch Oxydation bedingt ist, also nur in den der Lufteinwirkung ausgesetzten Erdschichten vor sich geht, so findet umgekehrt bei Abschluß der Luft in gährenden und faulenden organischen Gemischen, besonders überall da, wo der Fäulnißproceß von Wasserstoffgasentwickelung begleitet ist, ein der Salpeterbildung diametral entgegenstehender Vorgang statt, wodurch der Stickstoff der Salpetersäure sich mit Wasserstoff zu Ammoniak verbindet. Das erste Stadium dieses Reductionsprocesses scheint nach den Schönbeinschen Versuchen immer die Rückbildung der Salpetersäure zu salpetriger Säure zu sein.

Das Vorhandensein salpetersaurer Salze in einzelnen Pflanzen ist schon zu Anfang des 18. Jahrhunderts von Lemery beobachtet worden. Es ist ein so häufiges, daß man veranlaßt sein kann, zu glauben, jeder Pflanzenstoff enthalte wenigstens Spuren von Salpetersäure. Ob sie in einzelnen Gewächsen oder Organen derselben durch den Vegetationsproceß gebildet oder immer nur schon fertig aus dem Boden aufgenommen werden, hat bis jetzt nicht nachgewiesen werden können. Letzteres ist das bei weitem Wahrscheinlichere, schon darum, weil die Reichlichkeit des Salpetergehaltes einer Pflanze bis zu einem gewissen Grade der Ausdruck für die im Boden vorhandene Quantität desselben ist, und weil nach den Erfahrungen über die Wirkung der Düngung mit salpetersauren Salzen und nach besonderen Culturversuchen wir nur eine Verwendung des den Gewächsen mit der Nahrung in Form salpetersaurer Salze zugeführten Stickstoffs zu organischen Stickstoffverbindungen kennen, dagegen kein einziges Beispiel des Vorhandenseins von Salpeter in einer Pflanze, deren Nahrung frei von salpetersauren Salzen war, bekannt ist. Entsprechend dem relativ reicheren Salpetergehalte des Bodens, nach welchem die darauf wildwachsenden Pflanzen wegen dieses Vorkommens als Schutthaufen-Pflanzen bezeichnet werden, pflegt in letzteren ein solches Quantum salpetersaurer Salze enthalten zu sein, daß

die trockene Pflanzensubstanz beim Verkohlen die charakteristischen Verpuffungserscheinungen bewirkt; es ist dies bei einzelnen derselben, z. B. der Fumaria officinalis, der Artemisia Absinthium, Borago officinalis zuweilen so bedeutend, daß man Mühe hat, die Einäscherung ohne bedeutenden Verlust zu bewerkstelligen; auch erhält man leicht Salpeterkrystalle aus dem bis zu schwacher Syrupsconsistenz eingedampften Pflanzensafte. Wie sehr aber der Salpetergehalt einer und derselben Pflanze je nach der Vegetationsperiode wechseln kann, zeigen die Untersuchungen Schulze's über den Salpetergehalt von Carduus crispus. Bei den im ersten Frühjahr gewachsenen Blättern eines Exemplars fanden sich über 12 Procent der trocknen Substanz Salpeter, bei einer andern im Herbste von gleichem Entwickelungsstadium, wie jene, nur Spuren. (Ueber den Salpetergehalt der Pflanzen vergl. übrigens: Wulfert in „Landw. Versuchsstationen XII, 164.)

Unter den Culturgewächsen, welche reichliche Düngung verlangen, z. B. dem Tabak, läßt sich an dem mehr oder minder reichlichen, häufig schon bei der Verbrennung sichtbar hervortretenden Gehalte an Salpeter die entsprechende Beschaffenheit des Düngers beurtheilen. Bei den Zuckerrüben kann die Gegenwart solcher Salze als ein die Darstellung des Zuckers störendes Moment wirken; die salpetersauren Salze findet man hier in der Melasse wieder.

Während man eine Zeit hindurch der Meinung war, die salpetersauren Salze seien die einzigste Form, in welcher der Stickstoff den Pflanzen zugeführt werde, ist durch die neueren Arbeiten nach dieser Richtung hin festgestellt, daß Ammoniak und dessen Salze ebenfalls von den Pflanzen assimilirt werden, ja es ist sogar nachgewiesen, daß gewisse organische stickstoffhaltige Verbindungen wie Harnstoff, Harnsäure, Hippursäure, Guanin, Leucin u. s. w. direct von der Pflanze aufgenommen werden können.

Für den thierischen Körper ist die Salpetersäure nur als ein demselben zufällig durch die Nahrung zugeführter Stoff anzusehen. So ist z. B. nach dem Genusse pflanzlicher Nahrungsmittel der Harn stets salpeterhaltig, weil solche Salze in den Pflanzen vorkommen. Besonders gilt dies von dem Harn der landwirthschaftlichen Hausäugethiere, in welchem Schulze stets Salpetersäure nachweisen konnte.

§. 63. Unter den Stickstoffverbindungen, welche als Material zur Bildung von Salpetersäure dienen, sind zunächst die niederen Oxydationsstufen des Stickstoffs zu erwähnen. Untersalpetersäure und unter geeigneten Umständen auch salpetrige Säure erleiden schon durch Einwirkung von Wasser eine Zersetzung in Stickstoffoxyd und Sauerstoff, so daß der letztere sogleich einen entsprechenden Theil der umgesetzten Verbindung zu Salpetersäure oxydirt. Auch durch directe Aufnahme freien Sauerstoffs oxydirt sich bei erhöhter Temperatur wässerige Untersalpetersäure, ebenso salpetrige Säure und Stickstoffoxyd zu Salpetersäure. Auch das Stickstoffoxydul kann Veranlassung zur Bildung von Salpetersäure geben, indem bei den Verbrennungsprocessen, welche in dem Gase stattfinden, ein Theil desselben in den Oxydationsproceß mit hineingezogen

wird, und zwar um so mehr, je höher die Verbrennungshitze und je mehr das Stickstoffoxydul gegen die brennende Substanz prävalirt.

Bei der im Boden, im Dünger, überhaupt in Gemischen mit verwesenden stickstoffhaltigen organischen Substanzen stattfindenden Salpeterbildung ist es wahrscheinlich Ammoniak, welches sich aus jenen Verbindungen zunächst bildet und dann durch Oxydation zu Salpetersäure wird. Sind hierbei an basischen Substanzen nur kohlensaures Calcium oder Magnesium vorhanden, so bildet sich nach der von Kuhlmann aufgestellten Ansicht erst salpetersaures Ammonium, indem also Ammoniak als Oxydationsmaterial und zugleich als den Oxydationsproceß disponirende basische Substanz dient; das salpetersaure Ammonium zersetzt sich mit den kohlensauren Erden zu salpetersaurem Calcium resp. Magnesium und kohlensaurem Ammonium, an letzterem setzt sich der Proceß weiter fort. Es würden also nur in diesem indirecten Sinne die kohlensauren Erden den Salpeterbildungsproceß disponiren helfen. Sie wirken jedenfalls bei noch nicht stattgefundener Zersetzung der stickstoffhaltigen organischen Substanzen dahin, daß diese rascher zerfallen und ihr Stickstoff die Ammoniakform annimmt. Wenn gewisse mergelige Erdgemische der Salpeterbildung in höherem Grade als bloßes kohlensaures Calcium förderlich sind, so erklärt sich dies aus ihrem mechanischen Verhalten, besonders aus der die Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs begünstigenden lockeren Beschaffenheit, welche sie dem ganzen Gemische geben, und aus der Normirung des günstigen Feuchtigkeitsgrades in denselben, vielleicht auch zugleich aus der an der Oberfläche fein vertheilter fester Körper stattfindenden Verdichtung des Sauerstoffs. — Es kann überhaupt die Bildung von Salpetersäure aus Ammoniak durch Oxydation auf sehr mannigfache Weise geschehen, und läßt sich durch Versuche leicht veranschaulichen. So bildet sich Salpetersäure bei der Destillation eines Gemisches von schwefelsaurem Ammonium mit zweifach-chromsaurem Kalium und überschüssiger Schwefelsäure, desgleichen beim Erhitzen von schwefelsaurem Ammonium mit chlorsaurem Kalium. Salpetersaures Ammonium entsteht, wenn Ammoniakgas durch ein glühendes, mit Braunstein oder Eisenoxyd gefülltes Rohr geleitet wird. Beim Glühen eines Gemisches stickstoffhaltiger Körper mit Kupferoxyd oder mit chromsauren Salzen bildet sich Stickstoffoxyd, weshalb ja auch bei der Elementaranalyse stickstoffhaltiger organischer Verbindungen jenem Gemisch stets noch fein vertheiltes metallisches Kupfer vorgelegt werden muß, welches dazu dient, durch Aufnahme des Sauerstoffs aus dem Stickstoffoxyde dessen Stickstoff frei zu machen.

Darstellung, Eigenschaften, Erkennung und Benutzung der Salpetersäure.

§. 64. Die Darstellung der freien Salpetersäure beruht auf der Zersetzung ihres Kalium- oder Natriumsalzes durch Schwefelsäure. Im ersten Falle nimmt man gleiche Gewichtstheile Kalisalpeter und Schwefelsäure (genauer 100 und 97). Es genügt freilich die Hälfte der Schwefel-

säure, um das im Salpeter enthaltene Kalium zu sättigen, allein, wenn nur 48¾ Theile Schwefelsäure genommen wurden, so bleibt anfangs die Hälfte des Salpeters unzersetzt, indem die Schwefelsäure mit der Hälfte des im Salpeter enthaltenen Kaliums ein saures Salz bildet (SO_4HK), welches erst bei hoher Temperatur auf die andere Hälfte des Salpeters einwirkt; bei dieser hohen Temperatur wird aber ein Theil der freiwerdenden Salpetersäure in freien Sauerstoff und Untersalpetersäure (NO_2) zersetzt, was sich an der Entwickelung rothbrauner Dämpfe zu erkennen giebt; letztere würden das Produkt verunreinigen. Der Berechnung nach müßte man aus 100 Gewichtstheilen salpetersauren Kaliums 62,25 Salpetersäure erhalten; die Ausbeute beträgt aber in der Regel einige Procente mehr, weil das entstehende zweifach-schwefelsaure Kalium Wasser verliert und sich dabei in pyroschwefelsaures Kalium verwandelt. Die Gleichung, nach welcher der Proceß der Salpetersäurebildung verläuft, ist: $SO_4H_2 + NO_3K = SO_4HK + NO_3H$. Es tritt also an die Stelle des einen Wasserstoffatomes in der Schwefelsäure ein Atom Kalium, dessen Stelle in dem Salpeter durch das ausgetretene Wasserstoffatom ersetzt wird.

Die größere Wohlfeilheit des salpetersauren Natriums (des Chilisalpeters) und zugleich der aus dem geringern Atomgewichte des Natriums gegen das Kalium sich berechnende größere Gehalt desselben an Salpetersäure motivirt den vorwiegenden Gebrauch dieses Salzes statt des Kalisalpeters zur Salpetersäuredarstellung. Da das zweifach-schwefelsaure Natrium den Chilisalpeter leichter zersetzt als das zweifach-schwefelsaure Kalium den Kalisalpeter, so reicht zur Darstellung der Salpetersäure aus salpetersaurem Natrium ein geringeres Quantum Schwefelsäure aus, ohne daß die Temperatur bis zur Vollendung des Processes über 150° gesteigert zu werden braucht. Dagegen muß der Schwefelsäure zur Vermeidung zu starken Schäumens der Salzmasse, noch etwas Wasser oder schon fertige Salpetersäure zugesetzt werden.

Die rothe rauchende Salpetersäure entsteht, wenn 8 Theile salpetersaures Kalium und 1 Theil Schwefelsäure der Destillation unterworfen werden, und ist Salpetersäure, welche auf die bereits angegebene Weise Untersalpetersäure gelöst enthält.

Als Geräthschaft zur Salpetersäuredarstellung bedient man sich bei Versuchen im kleinen Maßstabe gläserner Retorten, die ungefähr zur Hälfte mit dem Gemisch gefüllt, mit einer während der Destillation dauernd gut gekühlten gläsernen Vorlage in Verbindung stehen, und in einer Sandkapelle oder über schwachem Kohlenfeuer erhitzt werden. Bei der Erhitzung hat man darauf zu achten, daß das Gemisch zu Anfang so lange es noch breiig ist, nicht überschäumt. Bei der Darstellung im Großen bedient man sich jetzt vielfach statt gläserner Retorten gußeiserner Cylinder, deren beide Enden durch dicht anpassende und mit Thon lutirte gußeiserne Scheiben geschlossen werden. In der hintern Scheibe befindet sich die durch einen Stöpsel verschließbare Oeffnung, welche zum Eingießen der Schwefelsäure mittelst eines Bleirohres dient. Die vordere Scheibe ist mit einem Tubulus versehen, in welchen das zur Ableitung

der Salpetersäuredämpfe dienende Rohr angepaßt wird. Als Vorlage dient eine Reihe großer, in kaltes Wasser gestellter Woulff'scher Flaschen aus Steinzeug. Geschieht die Salpetersäurefabrikation in Verbindung mit einem Schwefelsäure-Fabrikbetriebe, so wird die Schwefelsäure in der Concentration, wie sie aus den Bleikammern kommt, oder eine durch Abdampfen in Bleipfannen noch weiter concentrirte benutzt. Je nach dem Wassergehalte der Schwefelsäure und der in den Concentrationsgefäßen vorgelegten Wassermenge enthält die im Handel vorkommende Salpetersäure 4 bis 7 Moleküle Wasser.

Die Verunreinigungen der rohen Säure sind außer Untersalpetersäure gewöhnlich Chlor, Schwefelsäure, Kali resp. Natron, auch Eisenoxyd ꝛc.; sie rühren theils von dem durch Spritzen mechanisch mit übergerissenen Theilen des Destillationsgemisches, theils von einer bei höherer Temperatur verflüchtigten Portion Schwefelsäure, das Chlor insbesondere von dem Gehalte des Salpeters an Chlorverbindungen, her. Der Jodgehalt des Chilisalpeters kann auch eine Verunreinigung mit Jod oder Jodsäure bedingen, erkennbar daran, daß die Säure, wenn man eine Zinnstange eintaucht, bis sich rothe Dämpfe entwickeln, beim Schütteln mit Schwefelkohlenstoff an diesen das Jod angiebt und entsprechend färbt. Für viele Verwendungszwecke ist die rohe Säure ohne weitere vorausgegangene Reinigung verwendbar. Annähernd rein erhält man sie durch fractionirte Destillation, wobei die zuerst übergehende Portion, etwa $^1/_3$ betragend und alles Chlor und Untersalpetersäure enthaltend, ebenso der zuletzt übergehende schwefelsäurehaltige Theil abgesondert wird. Wird vor der Rectification eine kleine Quantität salpetersaures Blei beigemischt, so bleiben Chlor und Schwefelsäure als Chlorblei, resp. schwefelsaures Blei in der Retorte zurück. Die vollständige Reinigung von Chlor geschieht, indem man die rohe Säure mit einer zur Fällung des Chlors ausreichenden Menge salpetersauren Silbers versetzt, und sie erst, nachdem sie von dem ausgeschiedenen Chlorsilber abgegossen ist, der Destillation unterwirft. Die Beseitigung der Untersalpetersäure geschieht, wenn man die Säure auf 75° erwärmt und trockene Luft oder Kohlensäure hindurchleitet.

Die concentrirteste Salpetersäure erhält man, wenn man eine schon starke Säure, mit dem Mehrfachen ihres Gewichtes concentrirter Schwefelsäure gemischt, vorsichtig destillirt, so daß die Temperatur nicht über 150° steigt. Die große Hygroscopicität der Schwefelsäure bedingt, daß diese alles Wasser zurückbehält.

§. 65. Das Salpetersäure-Anhydrid $N_2 O_5 = O_2 N. O. N O_2$ stellte Deville 1849 zuerst dar, nachdem man bis dahin an die Möglichkeit seiner Existenz gezweifelt hatte. Zu seiner Darstellung läßt man vollkommen trockenes Chlorgas oder den Dampf von Nitrylchlorür bei einer Temperatur von 60° auf trockenes salpetersaures Silber einwirken, und leitet die sich bildenden Dämpfe durch ein stark (auf — 21° C.) abgekühltes U-rohr, worin sie sich verdichten.

Das Anhydrid bildet farblose, glänzende, rhombisch prismatische Krystalle, schmilzt bei 30° und siedet bei 47° unter theilweiser Zersetzung.

Es ist so unbeständig, daß es selbst in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahrt und bei gewöhnlicher Temperatur sich mit Explosion zersetzt, nachdem es vorher zerflossen war. Besonders leicht zersetzbar ist es in Berührung mit oxydirbaren Substanzen, weshalb auch bei seiner Darstellung alle Apparatstücke aus Glas bestehen, und die einzelnen Theile durch Zusammenschmelzen des Glases verbunden sein müssen. Mit Wasser verbindet es sich unter Freiwerden von Wärme zu Salpetersäure.

§. 66. Die concentrirteste Salpetersäure ($N O_3 H$) ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von 1,54 spec. Gewicht. Sie beginnt bei 86° zu sieden, weshalb sie schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft stark verdampft, und da der Dampf durch Verdichtung von Wasserdampf aus der Luft zu einem nicht flüssigen Säuregemisch von höherem Siedepunkte (bei 2 Molekülen Wasser 123°) wird, weiße Nebel bildet. Bei — 40° C. erstarrt sie krystallinisch. Durch Verdünnen mit der Hälfte des Volumens Wasser erhöht sich der Gefrierpunkt auf — 17° C.; bei stärkerer Verdünnung erniedrigt er sich noch unter — 40° C. Ihre große Verwandtschaft zum Wasser spricht sich in der starken Wärmeentwickelung beim Vermischen mit Wasser und in der Begierde, dasselbe aus der Luft anzuziehen, aus. Die Säure zersetzt sich leicht in Untersalpetersäure und Sauerstoff, weshalb sie bei der Aufbewahrung, besonders unter Lichteinwirkung, alsbald gelbe Färbung annimmt. In zugeschmolzenen Glasgefäßen aufbewahrt, bleibt sie im Dunkeln sehr lange ungefärbt. Die Zersetzung in Untersalpetersäure und Sauerstoff wird durch Wärme sowie durch Zusatz von concentrirter Schwefelsäure oder wasserfreier Phosphorsäure sehr befördert. Der Dampf der Säure, durch ein glühendes Porcellanrohr geleitet, zerfällt in Untersalpetersäure, Sauerstoff und Wasser, bei Weißglühhitze in Sauerstoff, Stickstoff und Wasser.

Bei der Destillation der wässerigen Lösungen von Salpetersäure geht zuerst eine sehr verdünnte Säure über, allmälig aber eine stärkere unter Erhöhung des Siedepunktes, bis dieser auf 120°,5 C. gestiegen ist, worauf er constant bleibt, während eine Säure von 68 Procent (1,414 spec. Gewicht) übergeht.

Das Verhältniß des specifischen Gewichts zur Concentration verschiedener Gemische von Salpetersäure und Wasser ist in nachstehender Tabelle ausgedrückt, welche daher zu Rathe zu ziehen ist, um den Gehalt einer zu prüfenden (nicht mit einer auf das spec. Gewicht influirenden Menge anderer Stoffe verunreinigten) Säure durch das ermittelte spec. Gewicht zu erfahren.

Tabelle

über die specifischen Gewichte, welche wasserhaltiger Salpetersäure von danebenstehendem Gehalte an NO_3H und N_2O_5 entsprechen.

Spec. Gew. bei 15° C.	Gewichtsprocente NO_3H	Gewichtsprocente N_2O_5	Spec. Gew. bei 15° C.	Gewichtsprocente NO_3H	Gewichtsprocente N_2O_5	Spec. Gew. bei 15° C.	Gewichtsprocente NO_3H	Gewichtsprocente N_2O_5
1,530	100,00	85,71	1,432	72,39	62,05	1,298	47,18	40,44
1,529	99,52	85,30	1,429	71,24	61,06	1,295	46,64	39,97
1,523	97,89	83,90	1,423	69,96	60,00	1,284	45,00	38,57
1,520	97,00	83,14	1,419	69,20	59,31	1,274	43,53	37,31
1,516	96,00	82,28	1,414	68,00	58,29	1,264	42,00	36,00
1,514	95,27	81,66	1,410	67,00	57,43	1,257	41,00	35,14
1,509	94,00	80,57	1,405	66,00	56,57	1,251	40,00	34,28
1,506	93,01	79,72	1,400	65,07	55,77	1,244	39,00	33,43
1,503	92,00	78,85	1,395	64,00	54,85	1,237	37,95	32,53
1,499	91,00	78,00	1,393	63,59	54,50	1,225	36,00	30,89
1,495	90,00	77,15	1,386	62,00	53,14	1,218	35,00	29,29
1,494	89,56	76,77	1,381	61,21	52,46	1,211	33,86	29,02
1,488	88,00	75,43	1,374	60,00	51,43	1,198	32,00	27,43
1,486	87,45	74,95	1,372	59,59	51,08	1,192	31,00	26,57
1,482	86,17	73,86	1,368	58,88	50,47	1,185	30,00	25,71
1,477	85,00	72,89	1,363	58,00	49,71	1,179	29,00	24,85
1,474	84,00	72,00	1,358	57,00	48,86	1,172	28,00	24,00
1,470	83,00	71,14	1,353	56,10	48,08	1,166	27,00	23,14
1,467	82,00	70,28	1,346	55,00	47,14	1,157	25,71	22,04
1,463	80,96	69,39	1,341	54,00	46,29	1,138	23,00	19,71
1,460	80,00	68,57	1,339	53,81	46,12	1,120	20,00	17,14
1,456	79,00	67,71	1,335	53,00	45,40	1,105	17,47	14,97
1,451	77,66	66,56	1,331	52,33	44,85	1,089	15,00	12,85
1,445	76,00	65,14	1,323	50,99	43,70	1,077	13,00	11,14
1,442	75,00	64,28	1,317	49,97	42,83	1,067	11,41	9,77
1,438	74,01	63,44	1,312	49,00	42,00	1,045	7,22	6,62
1,435	73,00	62,57	1,304	48,00	41,14	1,022	4,00	3,42
						1,010	2,00	1,71
						0,999	0,00	0,00

Die in den Laboratorien gewöhnlich gebrauchte reine Salpetersäure, welche auch, weil sie in den Apotheken zur Bereitung mancher pharmaceutischer Präparate Anwendung findet, als officinelle Salpetersäure bezeichnet wird, hat das spec. Gewicht 1,2. Die im Handel vorkommende rohe Salpetersäure, das sogenannte doppelte Scheidewasser, hat ungefähr das spec. Gewicht 1,38 bis 1,4. Dasselbe wird allerdings zu manchen Verwendungen in dieser Concentration, in einzelnen Fällen auch selbst eine noch stärkere Säure gebraucht; meistens jedoch bedient man sich schwächerer Salpetersäure. Die Verdünnung einer stärkeren Säure bis zu dem gewünschten geringeren Concentrationsgrade geschieht nach der vorstehenden Tabelle. Durch Division des Procentgehaltes der concentrirteren Säure mit dem Procentgehalte der darzustellenden schwächeren Säure ergiebt sich die Menge der letzteren, welche man aus

1 Theil der stärkeren enthält, woraus sich wieder die Menge des zu 1 Theil der stärkeren Säure zuzusetzenden Wassers berechnet. Hat man z. B. eine Säure von 1,400 spec. Gewicht (entsprechend 55,77 Säureprocenten), und will sie zu einer Säure von 1,198 spec. Gew. (27,43 Säureprocenten) verdünnen, so giebt 1 Theil der stärkeren Säure $\frac{55,77}{27,43} = 2,033$ Gewichtstheile der schwächeren, es ist also um letztere zu erhalten, 1 Gewichtstheil der stärkeren Säure mit 2,033 ... minus 1, d. i. 1,033 ... Wasser zu verdünnen.

§. 67. Die Wirkungen der Salpetersäure auf Geschmack und Geruch und die meisten der sonstigen Eigenschaften, durch welche sie sich auszeichnet, treten um so mehr hervor, je mehr sie concentrirt ist, und bei gleicher Concentration sind die Wirkungen derselben durch Gehalt an Untersalpetersäure häufig noch verstärkt. Von einem solchen selten ganz fehlenden Gehalte an Untersalpetersäure rührt auch der eigenthümliche Geruch selbst der schwächeren Gemische her, während er bei den stärkeren schon durch den Dampf der Säure selbst bedingt ist. Im Geschmack und in der Reaction auf Pflanzenfarben gehört die Salpetersäure zu den stärkeren Säuren, obschon sie in dieser Beziehung nicht in erster Linie steht. Die hervortretenden Eigenschaften der Salpetersäure, insbesondere diejenigen, wodurch sie als höchst ätzend wirkende Flüssigkeit erscheint, und welche sie gegen organische und unorganische Körper geltend macht, beruhen auf ihrer Geneigtheit, Sauerstoff an andere Körper abzugeben, oder auf dem Zusammenwirken dieses Verhaltens mit ihrem Charakter einer starken Säure. Sie erweist sich in zahlreichen Fällen als ein kräftiges Oxydationsmittel, und ist in der Regel das erste, zu welchem der experimentirende Chemiker oder Techniker greift, wenn Oxydationen auf nassem Wege bewerkstelligt werden sollen.

Die Salpetersäure (ihrem Wasserstoffgehalte entsprechend einbasisch) löst die meisten Metalle, wobei der frei werdende Wasserstoff auf einen andern Theil der Säure zersetzend einwirkt. Je nach der Stärke dieser Einwirkung sind die Zersetzungsprodukte verschieden. Beim Auflösen von Kupfer, Quecksilber ꝛc. bildet sich Stickstoffoxyd, welches entweicht, und durch den an der Luft durch Oxydation entstehenden Untersalpetersäuredampf erkannt wird. Beim Auflösen von Silber und Palladium entsteht salpetrige Säure, welche in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt, so daß der Vorgang ohne Gasentwickelung verlaufen kann. Auch bis zur gänzlichen Freiwerdung des Stickstoffs kann Salpetersäure in einzelnen Fällen ihren Sauerstoff hergeben; wird z. B. glühende Kohle in den Dampf concentrirter Salpetersäure gebracht, so verbrennt sie mit lebhafter Feuererscheinung zu Kohlensäure und Stickstoff wird frei. Diejenigen Metalle, welche mit wässerigen Säuren Wasserstoff entwickeln, z. B. Eisen und Zink, veranlassen in wässeriger Salpetersäure einen complicirten Vorgang, indem der bei der Oxydation der Metalle freiwerdende Stickstoff sich mit dem Wasserstoff in dessen status nascendi zu Ammoniak verbindet, so daß sich nachher in der Flüssigkeit neben dem salpetersauren Metall auch salpetersaures Ammonium findet. Je nach dem Concentrationsgrade

der Salpetersäure und der Temperatur kann der Proceß so verlaufen, daß Wasserstoffgas frei wird, oder gar keine Gasentwickelung stattfindet, oder endlich statt des Wasserstoffs Stickstoffoxydul sich entwickelt. Letzteres ist der Fall, wenn Zink in ein kaltes Gemisch von mindestens 2 Theilen Wasser auf 1 Theil Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. gebracht wird. Wird die Freiwerdung von Wasserstoff begünstigt, indem der salpetersäurehaltigen Lösung, welche mit Zink oder Eisen in Berührung kommt, noch eine andere Säure, etwa Schwefelsäure oder Salzsäure, überschüssig beigemischt wird, so läßt es sich bewerkstelligen, daß der Stickstoff der vorhandenen Salpetersäure ausschließlich und vollständig mit Wasserstoff die Verbindungsform von Ammoniak eingeht. Dies ist ebenso auch der Fall, wenn die Salpetersäure von vornherein nicht frei, sondern an Basen gebunden war, die Lösung eines Salzes derselben also mit hinreichender Menge wässeriger Schwefelsäure oder Salzsäure und Zink oder Eisen zusammengebracht wird. Das nach vollendeter Reaction in der Flüssigkeit enthaltene Ammoniak kann durch ein Alkali frei gemacht und in eine Form gebracht werden, welche seine quantitative Bestimmung zuläßt, so daß man aus der Menge des gefundenen Ammoniaks die Quantität ursprünglich vorhanden gewesener Salpetersäure erfährt. Auch die Messung des mit einer gewogenen überschüssigen Menge Zink aus dem Säuregemisch entwickelten Wasserstoffgases gestattet eine Schlußfolgerung auf die Quantität vorhandener Salpetersäure, da letztere ein Deficit von Wasserstoffgas verursacht. Die Benutzung einer auf diesem Principe beruhenden von Schulze angegebenen Methode zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure ist selbstverständlich nur zulässig in den Fällen, wo das zu untersuchende Gemisch nicht einen andern Stoff (in wasserstoffentwickelnden Säuregemischen sich reducirende Metalloxyde ꝛc.) enthält, welcher zur Oxydation eines Antheils Zink mitwirken kann.

Auch alkalische Gemische, welche Wasserstoff entwickeln, z. B. Zink in Contact mit metallischem Eisen, Platin u. s. w. mit einer wässerigen Lösung von Kali, Natron oder Baryt zusammengebracht, veranlaßt die Umsetzung der in dem Gemische enthaltenen Salpetersäure zu Ammoniak, so daß beim Erhitzen Dämpfe des letzteren sich entwickeln und an ihrer charakteristischen Reaction das Vorhandensein von Salpetersäure verrathen, wenn dasselbe Gemisch ohne das Zink erhitzt kein Ammoniak entwickelte.

In allen Fällen, wo die Salpetersäure oxydirend wirkt, wird sie darin durch Gegenwart von Untersalpetersäure, salpetriger Säure oder Stickstoffoxyd kräftig unterstützt. Millon wies nach, daß eine von diesen niedrigen Oxydationsstufen des Stickstoffs freie Salpetersäure bei gehörigem Verdünnungsgrade und bei gewöhnlicher Temperatur auf die sonst von ihr leicht angreifbaren Metalle gar nicht wirkt, daß aber die Gegenwart einer sehr kleinen Menge salpetriger Säure oder das Hineinleiten von Stickstoffoxydgas (sofern dies die Bildung von salpetriger Säure veranlaßt) den Oxydationsproceß sofort einleitet.

Der Aufzählung zahlreicher weiterer Beispiele von der Wirkung der Salpetersäure auf verschiedene Körper bedarf es nicht, da die betreffenden

einzelnen Stoffe nähere Veranlassung zum Studium dieser Verhältnisse geben. Wir beschränken uns daher hier nur noch auf einige wenige. Unter den gewöhnlichen Metallen werden Gold und Platin von Salpetersäure nicht angegriffen; daher rührt die Bezeichnung Scheidewasser, da aus Gemischen von Gold und der mindestens dreifachen Menge Silber letzteres durch Salpetersäure aufgelöst und so vom Golde geschieden wird. Ein Gemisch von Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure (Königswasser) dient als Lösungsmittel des Goldes und Platins, auch um niedrigere Chlorstufen in höhere, z. B. Quecksilberchlorür in Quecksilberchlorid umzuwandeln. Es beruht dies darauf, daß in jenem Gemische Chlor frei wird, welches mit dem Gold und Platin lösliche Verbindungen bildet. Königswasser für sich allein destillirt giebt freies Chlor und die später noch näher zu besprechende Chlorsalpetersäure. Bei chemischen Experimenten, besonders analytischen Versuchen, kommt der Fall häufig vor, daß Metallgemische oder Schwefelmetalle in Salpetersäure aufzulösen sind. Nicht immer ist die Oxydation zugleich mit Auflösung verbunden. Antimon und Zinn z. B. werden nur in ungelöst bleibende Oxyde verwandelt. Von den Schwefelverbindungen der an und für sich in Salpetersäure löslichen Metalle ist Schwefelquecksilber durch Unlöslichkeit in Salpetersäure ausgezeichnet. Die nächste Wirkung der Salpetersäure auf Schwefelwasserstoff ist die Oxydation des Wasserstoffs, also Abscheidung von Schwefel, welcher ebenso wie der aus Schwefelmetallen bei Behandlung mit Salpetersäure abgeschiedene, durch fortgesetztes Erhitzen mit stärkerer Salpetersäure sich nach und nach zu Schwefelsäure oxydirt. Besondere Erwähnung verdient noch das Verhalten der Salpetersäure zu Eisenoxydulsalzen, welche dadurch zu Oxydsalzen umgewandelt werden. Das hierbei frei werdende Stickstoffoxyd färbt die Eisenlösung braun, welche Färbung noch zur Nachweisung geringer Mengen von Salpetersäure benutzt werden kann. Einzelne Metalle, welche von schwacher Salpetersäure stark angegriffen werden, widerstehen der ganz concentrirten, was sich aus der Unlöslichkeit des Oxydes in der starken Säure erklärt. So verhalten sich namentlich Zinn und Eisen. Letzteres kann deshalb auch als Material dienen zu den Retorten, aus denen Salpetersäure dargestellt wird. Gegenwart concentrirter Schwefelsäure schützt es noch mehr vor dem Angriffe der Salpetersäure. Auf organische Körper wirkt die Salpetersäure im Allgemeinen heftig ein, was wir schon an dem ätzenden und zerstörenden Angriffe derselben auf die Oberhaut unseres Körpers und auf unsere Kleidung erkennen. Unter den Produkten, welche hierbei je nach der Natur des betreffenden Stoffes, der Dauer der Einwirkung u. s. w. sich bilden, seien hier erwähnt Oxalsäure (aus Zucker u. s. w.), flüchtige Fettsäuren, und besonders die ganze Reihe der sogenannten Nitroverbindungen, repräsentirt u. a. durch die Schießbaumwolle und die aus Indigo, Salicin, Seide u. s. w. sich bildende Pikrinsäure. Zu den äußerlich hervortretenden Wirkungen starker Salpetersäure gehört die Gelbfärbung von Haut, Nägeln, Federn.

Zu der bemerkenswertheften Anwendung der Salpetersäure bei agronomisch-chemischen Versuchen gehört diejenige, die sich auf ihr ungleiches

Verhalten gegen die einzelnen Gemengtheile organischer Stoffgemische gründet. Sie wirkt nämlich auf alle übrigen organischen Stoffe verhältnißmäßig stärker zerstörend resp. auflösend, als auf die Cellulose, und kann daher entweder allein oder noch besser im Gemenge mit chlorsaurem Kalium als Mittel dienen, diesen in vielfacher Beziehung wichtigen Stoff Zwecks seiner quantitativen Bestimmung oder mikroskopischen Prüfung, auch wohl technischen Verwendung (Papierfabrikation) zu isoliren.

Die Benutzung der Salpetersäure zur Ausräucherung von Krankenzimmern ist eins von den Beispielen der praktischen Verwerthung der störenden Gewalt, welche sie auf allerlei Stoffe, also auch auf Miasmen, ausübt. Man giebt ihr zu diesem Zwecke den Vorzug vor dem Chlor, da die Einathmung ihres Dampfes minder heftig als Chlorgas die Respirationsorgane afficirt.

§. 68. Die Salze der Salpetersäure (Nitrate) bieten sowohl durch ihre Entstehung, ihr Vorkommen und ihre Verwendung im Haushalte der Natur, wie durch die technische und ökonomische Benutzung, welche einzelne derselben finden, großes und vielseitiges Interesse dar. Ihre Darstellung geschieht beim Kali- und Natronsalpeter durch einfache Reinigungsoperationen, denen die in der Natur vorkommenden salpeterhaltigen Gemische unterworfen werden, und welche in der Neigung dieser Salze zu krystallisiren, eine wesentliche Hülfe finden; bei andern durch Neutralisation des Hydroxyds oder der kohlensauren Verbindung mit Salpetersäure, oder durch Auflösen eines Metalls in überschüssiger, hinreichend verdünnter Salpetersäure, und die hieran sich anschließenden weiteren Operationen, um aus der Lösung das Salz in fester Form abzuscheiden, auch durch wechselseitige Umsetzung, z. B. durch Vermischen einer Lösung von salpetersaurem Baryum mit dem betreffenden schwefelsauren Salze, oder einer Lösung von salpetersaurem Silber mit der Chlorverbindung des Metalles, dessen Salz man haben will. Auch ist die auf Zersetzung von Chilisalpeter mit einem Kaliumsalze beruhende Darstellung von Kalisalpeter hierher zu rechnen.

Die Salpetersäure hat in allen Beziehungen den Charakter einer einbasischen Säure. Sie bildet neutrale und basische, aber keine sauren Salze. Mit Ausnahme einiger basischer Salze sind alle in Wasser leicht löslich und schmecken meist kühlend salzig, sofern nicht das Metall einen specifischen Geschmack bedingt. Da Eisen und Thonerde mit Salpetersäure basische unlösliche Salze bilden können, so ist möglich, daß diese sich auch in den gewöhnlichen Erdgemischen befinden; es würde dann in einem wässerigen Auszuge der Erde nicht sämmtliche Salpetersäure enthalten sein.

Alle salpetersauren Salze zersetzen sich in höherer Temperatur. Der dazu erforderliche Hitzegrad und der besondere Vorgang bei der Zersetzung sind je nach der Basis verschieden. Das Kalium- und Natriumsalz lassen sich bis zum Schmelzen ohne Zersetzung erhitzen; bei stärkerem Erhitzen geben sie Sauerstoff ab und verwandeln sich in salpetrigsaure Salze, welche bei noch stärkerem Erhitzen Sauerstoff und Stickstoff abgeben, so daß schließlich die Hydroxyde übrig bleiben. Es gelingt jedoch

nur äußerst schwer, die Zersetzung vollständig zu bewerkstelligen. Beim Natronsalpeter gelingt die Zersetzung leichter und vollständig durch Zusatz von Mangansuperoxyd oder zweifach-chromsaurem Kalium, und benutzt man diese Zersetzung zur Werthbestimmung des Chilisalpeters, indem sich aus dem beim Glühen ergebenden Gewichtsverluste leicht die Menge der in einem bestimmten Quantum vorhanden gewesenen Salpetersäure berechnen läßt.

Durch ihr Verhalten gegen oxydirbare Körper bei höherer Temperatur dienen die salpetersauren Salze der Alkalien häufig als kräftigste Oxydationsmittel. Brennbare Substanzen (Kohle, Schwefel, Phosphor 2c.) geben mit salpetersauren Salzen erhitzt lebhafte Feuererscheinung mit Verpuffung, welche je nach der Beschaffenheit der Stoffe und dem Mengenverhältniß bis zur heftigsten Explosion gesteigert ist. Der Verbrennungsproceß läßt sich durch Beimischung von andern Salzen dahin mäßigen, daß er ruhig verläuft.

Die Untersalpetersäure.

$N O_2$.

§. 69. Die röthlich gelbbraunen Dämpfe, welche sich zeigen, sobald Stickstoffoxyd mit sauerstoffhaltiger Luft zusammenkommt, ebenso die häufig als Zersetzungsproduct der Salpetersäure auftretenden, bestehen größtentheils aus Untersalpetersäure. 2 Volumina Stickstoffoxydgas und 1 Volumen Sauerstoffgas vereinigen sich zu 1 Volumen Untersalpetersäuredampf. Leitet man die gemengten Gase zum Zweck ihrer Austrocknung über Schwefelsäure, dann durch ein mit Stücken frisch geschmolzenen Kaliumhydroxyds gefülltes Rohr, und von hier in einen trockene Luft enthaltenden langhalsigen Kolben, welcher durch ein Kältegemisch auf — 15 bis — 20° C. abgekühlt ist, so verdichtet sich die Untersalpetersäure hier zu farblosen Krystallen. Das salpetersaure Blei zersetzt sich beim Erhitzen in Bleioxyd, Sauerstoff und Untersalpetersäure, deren Dämpfe sich, auf geeignete Weise abgekühlt, zu Krystallen verdichten lassen. Bei Gegenwart von etwas Wasser verdichtet sich die Untersalpetersäure statt krystallinisch als grünliche Flüssigkeit.

Die reine (salpetersäurefreie) Untersalpetersäure erstarrt bei — 20° C. zu farblosen Krystallen, welche bei — 12° ungefähr schmelzen. Die flüssige Säure hat das spec. Gewicht 1,45; bis zu ungefähr 0° ist sie farblos, färbt sich oberhalb dieser Temperatur erst gelblich, dann braungelb, und siedet zwischen 20 und 30°. Der Dampf ist um so dunkler gefärbt, je höher die Temperatur ist. Die Ursache dieser verschiedenen Färbung scheint darin zu liegen, daß die Moleküle, welche bei niedriger Temperatur $= N_2 O_4$ sind, sich bei gesteigerter Temperatur, und um so mehr, je höher diese ist, in je zwei Moleküle $= N O_2$ spalten (Dissociation). Nur der letzteren ungesättigten Verbindung scheint die rothbraune Farbe anzugehören. Der Untersalpetersäuredampf kann mäßige

Glühhitze vertragen, ohne sich zu zersetzen. Auf viele leicht oxydirbare Körper wirkt die Untersalpetersäure ähnlich wie Salpetersäure, auch färbt sie wie diese die Haut gelb. Auf manche Körper wirkt sie bei gewöhnlicher Temperatur nur schwach, so lange kein Wasser zugegen ist, was darin seinen Grund haben mag, daß sie vom Wasser zersetzt wird, und zwar von kaltem in Salpetersäure und salpetrige Säure, von heißem in Salpetersäure und Stickstoffoxyd.

Die rothe rauchende Salpetersäure, welche, wie schon §. 64 erwähnt, als eine Auflösung von Untersalpetersäure in Salpetersäure anzusehen ist, zeigt bei allmäligem Zusatze von Wasser eigenthümliche Farbenveränderungen, indem sie unter Entwickelung rother Dämpfe erst grün, dann blau und endlich farblos wird. Es wird nämlich die Untersalpetersäure durch wenig Wasser in Salpetersäure und die blaue Färbung bedingende salpetrige Säure, letztere durch weiteren Wasserzusatz in Salpetersäure und Stickstoffoxyd zerlegt, welches an die Luft tretend Untersalpetersäuredampf bildet. Der Uebergang der Färbung durch Grün erklärt sich aus dem Nebeneinandervorhandensein von salpetriger Säure und Untersalpetersäure.

Als eine eigentliche Säure ist die Untersalpetersäure nicht anzusehen, wovon ihr Verhalten gegen Basen zeugt, mit welchen sie salpetersaure und salpetrigsaure Salze bildet. Dagegen läßt sie sich in viele organische Körper an Stelle des Wasserstoffs einführen und bildet mit diesen die Nitroverbindungen.

Die salpetrige Säure.

NO_2H.

§. 70. Die in neuerer Zeit vielfach nachgewiesene Gegenwart salpetrigsauren Ammoniums in der Luft als eines Produkts chemischer Vorgänge, welche in der Luft stattfinden, ebenso anderer salpetrigsaurer Salze in Erdgemischen, ausgepreßten Pflanzensäften ꝛc. hat die salpetrige Säure zu einem auch in agronomischer Beziehung wichtigen und interessanten Körper gemacht. Wenn auch schon 1816 von Dulong entdeckt, verdanken wir doch ihre nähere Kenntniß erst der neueren Zeit. Die Säure von der angegebenen Zusammensetzung ist im isolirten Zustande nicht bekannt, sondern findet sich nur in ihren Salzen, welche beim Erhitzen salpetersaurer Salze für sich oder mit oxydirbaren Metallen entstehen. Zur Darstellung der meisten Salze benutzt man das salpetrigsaure Silber, welches durch Fällen einer Lösung von salpetersaurem Silber mit salpetrigsaurem Kalium erhalten wird. Da das salpetrigsaure Silber in kaltem Wasser schwer, in heißem aber leicht löslich ist, so läßt es sich leicht durch Umkrystallisiren reinigen. Durch Zersetzung der heißen wässerigen Lösung dieses Salzes mit Chlormetallen erhält man die andern Salze der salpetrigen Säure. Durch Unlöslichkeit ist besonders noch ausgezeichnet ein Doppelsalz von salpetrigsaurem Kalium

Stickstoffoxydul oder Stickoxydul.

N_2O.

§. 72. Es entsteht aus dem Stickoxyd, wenn dieses längere Zeit mit Eisen, Zink oder andern leicht reducirbaren Metallen in Berührung ist, indem diese Metalle dem Stickoxyd die Hälfte Sauerstoff entziehen. Am leichtesten wird es dargestellt durch Erhitzen von salpetersaurem Ammonium, welches sich dabei in 1 Molekül Stickoxydul und 2 Moleküle Wasser spaltet nach der Gleichung:

$$\underset{\text{salpeters. Ammon.}}{NO_3.NH_4} = N_2O \text{ und } 2\ H_2O.$$

Die Erhitzung des salpetersauren Ammoniums darf aber nicht zu hoch (nicht über 260°) gesteigert werden, da bei höherer Temperatur Stickoxyd auftritt, auch leicht Explosionen hervorgerufen werden können. Wegen der nicht geringen Löslichkeit des Stickoxyduls in kaltem Wasser fängt man es über Wasser von 30 bis 40° oder über concentrirter Kochsalzlösung auf.

Das Stickoxydul ist ein farbloses, süßlich riechendes und schmeckendes Gas von 1,527 spec. Gewicht. Wasser löst davon bei 0° $1\frac{1}{3}$ Volumen, bei gewöhnlicher Temperatur $\frac{3}{4}$ Vol. Durch einen Druck von 30 Atmosphären oder durch Abkühlung auf — 88° C. verdichtet sich das Gas zu einer farblosen Flüssigkeit von 0,937 spec. Gewicht. Die reichliche Wärmebindung durch Verdampfen des flüssigen Stickoxyduls bewirkt, daß es, an die Luft gebracht, alsbald zu einer schneeartigen festen Masse erstarrt, deren Schmelzpunkt bei — 100° C. liegt. Mit Schwefelkohlenstoff gemischt und im Vacuum verdunstet bringt es eine Temperaturerniedrigung von — 140° hervor.

Viele brennbare Körper brennen im Stickoxydulgase annähernd mit gleicher Lebhaftigkeit wie im Sauerstoff; Schwefel muß schon lebhaft brennen, wenn er in das Gas gebracht fortfahren soll zu brennen, was dann aber um so energischer geschieht. Ein glimmender Holzspahn entflammt darin; dies könnte zur Verwechselung des Gases mit Sauerstoff Veranlassung geben; es läßt sich von diesem aber leicht durch sein indifferentes Verhalten gegen Stickoxyd unterscheiden. Mit Wasserstoff und andern brennbaren Gasen giebt es durch den elektrischen Funken, desgleichen durch eine Flamme und durch Platinschwamm entzündbare explosive Gemenge. Kalium und Natrium in Stickoxydul erhitzt, verbrennen mit Hinterlassung eines gleichen Volums Stickstoff; letzteres bestätigt sich leicht durch eine solche Ausführung des Versuchs, daß, indem man sich eines, höchstens zur Hälfte mit dem Gase gefüllten, an dem obern Ende horizontal umgebogenen und durch Quecksilber abgesperrten Glasrohres bedient, mittelst eines Eisendrahtes eine Kaliumkugel bis über die Biegung schiebt, darauf das Rohr an dieser Stelle erhitzt, und das Unverändertbleiben des Gasvolumens nach beendigter Reaction und nach

erfolgter Abkühlung bis zu der vorherigen Temperatur, bei der das Gas gemessen war, beobachtet.

Ein höchst merkwürdiges, durch H. Davy zuerst wahrgenommenes physiologisches Verhalten zeigt das Stickoxydul: sofern es nämlich frei von Chlor und von Stickoxyd ist, läßt sich ohne Nachtheil für die Gesundheit ein bemerkliches Quantum desselben einathmen, und verursacht einen Zustand vorübergehender Berauschung, welcher bei den meisten Personen mit heiter erregter Stimmung (daher der Name Lustgas oder Wonnegas), bei einzelnen jedoch auch mit üblen Zufällen und mit Nachwirkungen, wie von starkem Alkoholrausche, verbunden ist. Das Gas wird in den Lungen rasch absorbirt, so daß das Exspirirungsbedürfniß weit geringer als beim gewöhnlichen Athmen ist. Die reichliche Menge von Kohlensäure in der ausgeathmeten Luft läßt erkennen, daß es zu gesteigerten Oxydationsvorgängen im Blute consumirt wird, also einen raschen Stoffwechsel vermittelt.

Der Kohlenstoff.

Zeichen = C, Atomgewicht = 12.

§. 73. Daß die Kohle ein besonderer elementarer Stoff sei, konnte erst aus der vorausgegangenen genaueren Einsicht in die Natur ihres Verbrennungsprodukts, der Kohlensäure, erkannt werden. Black hatte um die Mitte des vorigen Jahrhunderts zuerst die Identität des aus Pottasche, Soda, Kalkstein ꝛc. durch Säuren abgeschiedenen Gases, von ihm fixe Luft genannt, mit demjenigen, welches sich bei der Gährung, bei der Verbrennung von Kohle und beim Athmen bildet, erkannt. Die saure Natur dieses Gases wies Bergmann um 1774 nach und nannte es Luftsäure. Lavoisier bestätigte jene Beobachtungen, und folgerte gleich nach der Entdeckung des Sauerstoffs aus seinen Versuchen, wobei er durch Erhitzen von Kohle mit Quecksilberoxyd nicht Sauerstoff, sondern Kohlensäure erhielt, daß diese aus der Vereinigung von Kohle mit Sauerstoff hervorgehe. Dadurch war zugleich der Weg gebahnt, den Kohlenstoff, wo und in welcher Form er auftritt, an seinem Verbrennungsprodukte zu erkennen, und namentlich auch seine Gegenwart in organischen Stoffen darzuthun.

Der freie Kohlenstoff bietet drei in ihren physikalischen Eigenschaften von einander sehr abweichende Modificationen dar: 1. die durch die gewöhnliche Kohle und ihre mancherlei Abarten repräsentirte Form, 2. den Graphit und 3. den Diamant. Die Kohlenstoffnatur des Graphits wies zuerst Scheele 1779 daran nach, daß derselbe beim Verbrennen mittelst Salpeter zu Kohlensäure wird, gleichwie Lavoisier bereits 1733 Kohlensäure als Verbrennungsprodukt des Diamanten erkannt hatte.

Zum eingehenden Studium der physikalischen Eigenschaften des Kohlenstoffs, auch schon seines Vorkommens und seiner Darstellung, ist

es nöthig, daß die drei Formen desselben gesondert abgehandelt werden. Als ein allen dreien gemeinschaftlicher physikalischer Charakter ist nur der denselben zukommende ausschließlich feste Aggregatzustand zu bemerken; die Kohle ist also weder schmelzbar, noch nimmt sie bei den uns bekannten Hitzegraden Gasform an. Ebenso kennen wir bis jetzt kein Auflösungsmittel für dieselbe außer schmelzendes Eisen, und auch von diesem ist es zweifelhaft, ob es nicht eigentlich chemisch wirkt, indem das schmelzende Eisen bei einer höheren Temperatur sich mit einer größeren Menge Kohlenstoff verbindet, als es bis nahe zum Erstarrungspunkte erkaltet festhalten kann.

Ueber das Vorkommen des Kohlenstoffs sei hier nur im Allgemeinen erwähnt, daß ein Auftreten im freien Zustande nicht ausschließlich auf organische Verbindungen, an welche als Zersetzungsprodukt wir bei seinem Namen zunächst erinnert werden, zurückzuführen ist, daß vielmehr wenigstens graphitische Kohle unzweifelhaft und der Diamant wahrscheinlich Bildungen des Erdkörpers angehört, bei deren Entstehung die Betheiligung organischer Stoffe oder ihrer Zersetzungsprodukte ausgeschlossen war, ebenso wie sie in Meteorsteinen nachgewiesen ist. Das Vorkommen von Kohlenstoffverbindungen betreffend, ist vor allen Dingen an die einen nie fehlenden Gemengtheil der atmosphärischen Luft ausmachende, auch in allen natürlichen Gewässern vorkommende, und mit Basen verbunden, zu den verbreitetsten Bestandtheilen der festen Erdenrinde gehörende Kohlensäure zu erinnern, nächstdem an die ganze organische Welt und an die in der Erde angehäuften kohligen Reste vergangener Generationen organischer Körper.

§. 74. Diamantkohlenstoff. Der nach seiner Härte (von αδαμας, unbezwingbar) benannte Diamant oder Demant ist seit der ältesten Zeit als Edelstein geschätzt. Die schon von Newton aus dem großen Lichtbrechungsvermögen des Diamanten vermuthete Brennbarkeit desselben wurde zuerst 1694 durch besondere, auf Veranlassung von Cosmus III von Medicis zu Florenz angestellte Versuche zur Gewißheit erhoben, indem man Diamanten, welche dem Focus großer Brennspiegel ausgesetzt waren, verschwinden sah. Daß es zu diesem Verschwinden des Diamanten unter dem Einfluß hoher Hitzegrade des Zutritts der Luft bedürfe, und daß dasselbe unter Verbrennungserscheinungen vor sich gehe, also auf einer eigentlichen Verbrennung beruhe, erkannte man erst später, woran sich die schon oben erwähnte Nachweisung der Kohlenstoffnatur des Diamanten durch Lavoisier anknüpfte.

Das anstehende Gebirge in dem brasilianischen Diamantendistricte um Tejuco in der Provinz Minas-Geraes ist Itakolumit, eine Art Glimmerschiefer. In diesem hat man einzelne Diamanten eingewachsen gefunden, und es läßt sich annehmen, daß die zu den diluvialen Bildungen gehörenden Fundorte der Diamanten Trümmer jener Gebirgsart seien; der nicht plutonische Charakter der letzteren schließt die Vermuthung, daß organische Stoffe das Material zur Bildung der Diamanten abgegeben haben könnten, aus. Außer Brasilien gehören zu den diamantreichsten Ländern: Ostindien, Borneo, Sumatra. Minder ergiebige

Fundorte sind in Mexico, Nordcarolina und am Ural; in jüngster Zeit hat sich Südafrika als sehr diamantreich gezeigt.

Weder die Verhältnisse, unter denen der Diamant vorkommt, noch die Beschaffenheit der höchst geringen Menge unverbrennlicher Substanz, welche man darin gefunden hat, noch irgend eine seiner Eigenschaften, oder diejenigen des Kohlenstoffs überhaupt, geben uns einen Anhalt zu Vermuthungen über die Bedingungen, unter welchen der Kohlenstoff Diamantform angenommen haben könnte, und durch deren Erfüllung wir im Stande sein würden, künstliche Diamanten darzustellen. Die zur Lösung dieses Problems bisher angestellten Versuche sind durch ihre negativen oder wenigstens höchst zweifelhaften Resultate nicht sehr ermuthigend gewesen, und erst die gelungene Darstellung einer diamantartigen Form des Bors hat die Hoffnung, den Kohlenstoff in gleicher Weise zu bewältigen, neu belebt.

Obschon die rohen Diamanten meist rundlich geformt und wie mit einer Kruste überzogen aussehen, so ist doch, namentlich in den Spaltungsrichtungen, der Typus der krystallinischen Gestaltung, welche auf die Grundform des regulären Oktaëders zurückzuführen ist, nicht zu verkennen. Die gekrümmte Form der Flächen erklärt sich daher, daß man sich auf die Oktaëderflächen flache Pyramiden aufgesetzt denkt, deren Kanten und Spitzen abgerieben sind.

Der Diamant ist der härteste von allen Körpern; am nächsten steht ihm in dieser Beziehung, und rivalisirt geradezu mit ihm, eine von den Formen des krystallinischen Bors. Der Härtegrad der festen Körper wird darnach beurtheilt, wie sie sich gegenseitig verhalten, wenn man sie an einander reibt; derjenige, welcher die Oberfläche des andern angreift, indem seine scharfen Hervorragungen die damit geriebenen glatten Flächen des andern ritzen, ist der härtere. Auf dieser Ritzung beruht auch die schleifende und polirende Wirkung pulverförmiger Substanzen gegen feste Flächen; die Wirkung steigert sich mit der Härte und Scharfkantigkeit der Partikelchen des Pulvers. Zur Prüfung und Bezeichnung des Härtegrades der verschiedenen Körper hat man aus den bekannten Mineralien eine Anzahl Repräsentanten ausgewählt und dieselben in einer der Aufeinanderfolge in dem Härtegrade entsprechenden Scala angeordnet. Obenan steht in dieser Härtescala der Diamant; darauf folgen Corund, Topas, Quarz, Feldspath, Apatit, Flußspath, Kalkspath, Gyps, Talk. Der Härtegrad des Glases ist also z. B. dadurch annähernd genau bezeichnet, daß man sagt, es stehe zwischen Quarz und Feldspath, und wird daran erkannt, daß das Glas vom Quarz, Feldspath aber vom Glase geritzt wird.

Mit der Härte darf die Widerstandsfähigkeit gegen andere die Cohäsion aufhebende Kräfte nicht verwechselt werden. Neben großer Härte besteht bei vielen Körpern ein gesteigerter Grad von Sprödigkeit, so auch beim Diamanten, welcher eben darum sich leicht pulverisiren läßt. Auf der Härte des Diamanten beruht seine Anwendung zum Ritzen und Schneiden des Glases, sowie die Benutzung seines Pulvers zum Schleifen und Poliren nicht nur der in der Härte ihm zunächst stehenden Edel-

steine, sondern namentlich auch der Diamanten selbst. Diamantsplitter so gefaßt, daß eine scharfe Ecke vorsteht, dienen zum Eingraviren von Theilstrichen, Schriftzügen, Zeichnungen in Glas, oder auf einen andern festen Körper, z. B. Stahl. Zum eigentlichen Schneiden des Glases ist eine von bauchig gestalteten Flächen gebildete Kante, wie sie bei natürlichen ungeschliffenen Diamanten vorkommt, und welche wie ein Keil in die Substanz des Glases eindringt, erforderlich. In der Härte des Diamanten ist es begründet, daß geschliffene Flächen des zu Schmuckgegenständen verarbeiteten Edelsteins beim Gebrauche ihren Glanz nicht verlieren. Daran, daß die sogenannten künstlichen Diamanten, d. i. Glasflüsse, welche ächten Diamanten im Glanze ähnlich sind, von dem Striche einer harten Feile oder eines Schleifsteins angegriffen werden, sind sie leicht als unächte Steine zu erkennen. — Zu einer agronomisch wichtigen Betrachtung giebt uns das nähere Eingehen auf den Unterschied in der Härte bei den verschiedenen Mineralien Veranlassung: wir erinnern uns nämlich dabei der mechanischen Vorgänge, welche bei der Umwandlung der Felsmassen in lockere erdige Gemische, also bei der Bildung der Bodenarten, mitgewirkt haben. Denken wir uns die einzelnen Mineralkörper, aus denen eine granitische Gebirgsmasse besteht, einer Einwirkung unterworfen, wodurch sie sich fortgesetzt an einander reiben, so ist leicht begreiflich, daß sie nach Maßgabe ihrer Härte der Zerreibung widerstehen, die weicheren also zu Staub zerrieben sein können, während die härteren noch grobkörnig geblieben sind. Finden wir dagegen in einem Erd- oder Sandgemische keine Zeichen einer solchen Ungleichheit in dem Größenverhältnisse der einzelnen Mineralpartikelchen, so folgern wir daraus, daß bei der Bildung und Ablagerung des Gemenges die mechanischen Kräfte weniger in jenem Sinne thätig waren.

Im specifischen Gewichte übertrifft der Diamant die anderen Kohlenstoffformen; dasselbe beträgt zwischen 3,5 und 3,55, während es bei den dichtesten Repräsentanten der anderen Kohlenstoffformen noch nicht bis 2,5 steigt.

Neben der Härte ist es das Verhalten zum Lichte, wodurch dem Diamanten der erste Rang unter den Edelsteinen gesichert bleiben würde, wenn auch sein durch die Seltenheit bedingter Handelswerth bedeutend fallen sollte. Die durch Schleifen und Poliren künstlich erzeugten, ebenso wie die glatten Spaltungsflächen zeichnen sich durch einen hohen Grad nichtmetallischen Glanzes aus, dessen Effect durch das starke Lichtbrechungsvermögen um so mehr gesteigert wird, je farbloser ein Diamant ist. Außer den farblos durchsichtigen Diamanten giebt es auch opake, gelblich oder bräunlich gefärbte, auch schwarze, bläulich, grünlich und röthlich gefärbte. — Das starke Lichtbrechungsvermögen ist eine der hervorragendsten Eigenschaften des Diamanten, da es dasjenige der gewöhnlichen durchsichtigen Körper weit übertrifft. Während der Brechungsexponent des Wassers = 1,336 ist, ist der des Diamanten = 2,47.

Die specifische Wärme des Diamanten bestimmte Regnault zu 0,14687, während er sie für den natürlichen Graphit = 0,20187, für Hohofen-Graphit = 0,19702, für Gaskohle = 0,2036, für Kohle

aus Anthracit = 0,201, für Holzkohle = 0,3415, für Thierkohle = 0,26085 fand. Diese großen Unterschiede lassen die Annahme zu, in den allotropischen Abänderungen des Kohlenstoffs dehne sich die Verschiedenheit selbst bis zu einer Ungleichheit der Atomgewichte aus. — Von den übrigen physikalischen Eigenschaften des Diamanten ist noch sein geringes Wärme- und Elektricitäts-Leitungsvermögen zu erwähnen. Letzteres steht im Widerspruche mit der etwaigen Hoffnung, den Kohlenstoff aus irgend einer Verbindung auf elektrolytischem Wege in Diamantform abscheiden zu können.

Bei Abschluß der Luft erhitzt verträgt der Diamant die höchsten Hitzegrade des Ofenfeuers, ohne sich zu verändern. Bringt man ihn jedoch in die durch einen noch weit höheren Temperaturgrad ausgezeichnete Region des elektrischen Kohlenlichtes, d. i. zwischen die einander genäherten Kohlenspitzen, durch welche sich ein starker galvanischer Strom entladet, so erleidet er unter dem Einflusse dieser hohen Temperatur eine moleculare Veränderung, er verwandelt sich in eine koaksähnliche Masse. — Unter Luftzutritt erhitzt entzündet er sich bei einer Temperatur von ungefähr 1000°, und verbrennt vollständig zu Kohlensäure, sofern dieser Hitzegrad andauert, was schon dadurch bewirkt wird, daß man ihn, nachdem die Verbrennung eingeleitet ist, sogleich in reines Sauerstoffgas bringt; sie setzt sich dann unter glänzender Feuererscheinung fort, bis der Diamant verzehrt ist. Der aus Kieselerde und Spuren von Eisenoxyd bestehende Aschenrückstand beträgt ungefähr $^1/_{10}$ Procent.

§. 75. Graphitkohlenstoff. Der als Mineral vorkommende, am allgemeinsten als Bleistiftmasse (darnach der Name Graphit von γραφω, ich schreibe) bekannte, aber auch zu verschiedenen anderen technischen Zwecken benutzte Graphit (Reißblei, Wasserblei) ist vielleicht schon den Alten bekannt gewesen; seine wirkliche chemische Natur wurde aber erst 1779 durch Scheele festgestellt, welcher aus der Umwandlung des Graphits in Kohlensäure bei der Verbrennung mittelst Salpeter folgerte, derselbe sei eine Art mineralischer Kohle, das darin enthaltene Eisen sei nur eine verunreinigende Beimengung, und auch das Gußeisen enthalte graphitischen Kohlenstoff. Letztere Annahme wurde später noch besonders dadurch bestätigt, daß aus einem kohlenstoffreichen Eisen, welches im geschmolzenen Zustande Kohlenstoff gelöst enthält, ein Theil dieser Kohle vor dem Erstarren des Eisens sich auf der Oberfläche in Form krystallinischer Graphitschuppen abscheidet, und der in dem erstarrten Eisen eingeschlossen gebliebene Theil durch Auflösen des Eisens in Salzsäure oder einem Gemische von Salzsäure und Salpetersäure isolirt werden kann. Nach seinem Vorkommen als Mineral ist der Graphit einer von den begleitenden Bestandtheilen verschiedener Urgebirgsarten, besonders des Gneißes, Glimmerschiefers, körnigen Kalksteins, auch des Porphyrs und Urthonschiefers, wo er sich bald sparsam eingemengt, bald in Nestern und Lagern reichlicher entwickelt vorfindet. Die gewöhnlichen verunreinigenden Beimengungen, deren Menge von Bruchtheilen eines Procentes bis zu mehr als der Hälfte des Gewichtes variirt, sind Eisenoxyd, Schwefelkies, Kieselerde und thonige Substanzen; sie lassen sich durch

geeignete chemische Mittel (Auskochen mit Salzsäure oder einem Gemische von Salzsäure und Salpetersäure ꝛc.) fast vollständig beseitigen.

In den äußeren Eigenschaften bieten verschiedene Sorten Graphit Abweichungen dar, wonach es fast scheint, als dürfte eine entschieden krystallinische und eine mehr amorphe graphitische Kohle unterschieden werden. Die Varietäten mit deutlich hervortretender krystallinischer Structur zeichnen sich durch mindere Zerreiblichkeit und einen mehr metallischen Glanz aus, gegenüber den silber- oder schwärzlichgrau gefärbten, welche ein Aggregat äußerst feiner, leicht gegeneinander verschiebbarer Partikelchen bilden. Hauptsächlich letztere Arten sind durch ihr Gefüge und sonstiges mechanisches Verhalten zu denjenigen technischen Verwendungen, welche man vom Graphit macht, nämlich als Material zu Bleistiften, feuerfesten Tiegeln, Ofenschwärze, zu Verminderung der Reibung bei Maschinentheilen, zu galvanoplastischen Zwecken ꝛc. besonders geeignet.

Das spec. Gewicht des Graphits ist = 2,25, seine spec. Wärme = 0,2. Im Wärmeleitungsvermögen übertrifft er den Diamantkohlenstoff, und noch mehr in dem Elektricitätsleitungsvermögen, durch welches er ein gutes Mittel abgiebt, galvanoplastisch abzuformende feste Oberflächen, indem man sie mit feinstem Graphitstaube überzieht, elektricitätsleitend zu machen.

Der Graphit zeigt sich äußerst schwer brennbar, läßt sich aber in einer durch den Sauerstoffstrom angeblasenen Flamme entzünden, und fährt dann in reinem Sauerstoffgase fort zu brennen, wenn nicht zu viel Eisenoxyd oder andere Verunreinigungen zugegen sind. Behandelt man ihn mit einem Gemische von chlorsaurem Kalium und Salpetersäure, so verwandelt er sich in gelbe, krystallinische Körper, welche Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten (sogenannte Graphitoxyde).

§. 76. Amorphe Kohle (Kohle aus organischen Stoffen). Unterwirft man nicht flüchtige organische Stoffe, z. B. Pflanzenfaser, Zucker, Stärke, Leim ꝛc. der trockenen Destillation, so erleiden sie unter dem Einflusse der hohen Temperatur eine Zersetzung, wobei sich vielerlei mehr oder minder flüchtige, also aus dem Erhitzungsgefäße heraustretende Produkte bilden, während Kohle zurückbleibt. Ein Theil jener Produkte entweicht gasförmig, ein anderer Theil verdichtet sich beim Erkalten zu einem theils wässerigen, theils theerartigen Flüssigkeitsgemische. Werden die aus der erhitzten organischen Substanz hervorgehenden flüchtigen Produkte einer noch mehr gesteigerten Temperatur ausgesetzt, etwa indem man die Dämpfe durch ein starkglühendes Rohr hindurchgehen läßt, so unterliegen sie einer ferneren Zersetzung, wobei aus den Kohlenwasserstoffverbindungen Kohle abgeschieden wird, und kohlenstoffarme Gase entweichen. Die Theorie des Verbrennungsprocesses in ihrer besonderen Anwendung auf leuchtende Flammen gab uns bereits Veranlassung, die bei solchen Zersetzungen abgeschiedene Kohle als das die Leuchtkraft der gewöhnlichen Flamme Bedingende kennen zu lernen, ebenso die Abscheidung von Kohle aus dem die Flamme bildenden Gasgemenge bei unvollkommenem, nur die Verbrennung des Wasserstoffs jener Verbindungen,

nicht aber zugleich diejenige des Kohlenstoffs gestattenden Luftzutritte. Auf einer solchen unvollkommenen Verbrennung harziger, ätherisch-öliger, überhaupt kohlenstoffreicher organischer Stoffe beruht die Darstellung des Kienrußes. Ein interessantes Beispiel der Abscheidung von Kohle aus Kohlenwasserstoff dadurch, daß der Wasserstoff anderweitig gebunden wird, bietet ferner der schöne Versuch der Zersetzung von Elaylgas durch Chlor dar; bringt man an die Mündung eines Glascylinders, welcher mit einem kurz zuvor bereiteten Gemenge von 2 Raumtheilen Chlorgas und 1 Raumtheil Elaylgas gefüllt ist, einen brennenden Körper, so verbindet sich unter Feuererscheinung der Wasserstoff des Elaylgases mit dem Chlor, und indem die Verbrennungserscheinung von oben nach unten herabsteigt, folgt ihr eine dicke Wolke des aus der Verbindung als Ruß abgeschiedenen Kohlenstoffs. Selbst aus Kohlensäure kann der Kohlenstoff in dem rußartig vertheilten Zustande abgeschieden werden, indem man das Gas durch ein mäßig erhitztes Rohr hindurchgehen läßt, worin sich metallisches Kalium oder Natrium befindet, oder indem man Phosphordämpfe über erhitztes kohlensaures Kalium, resp. Natrium, leitet.

Die in der Natur vorkommenden kohligen Substanzen organischen Ursprungs, wenn sie auch nach ihrem äußeren Ansehen und nach der Unlöslichkeit in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln an die aus Verkohlungsprocessen hervorgegangene organische Kohle erinnern, enthalten doch noch zu viel von den übrigen Elementarbestandtheilen organischer Körper, um zu den Kohleformen gezählt werden zu dürfen. Dem reinen Kohlenstoff am nächsten, wenn man von den beigemischten unorganischen Stoffen absehen darf, kommt die Anthracitkohle. Unter Anthracit oder Kohlenblende versteht man die älteste und darum in der Zersetzung der ursprünglichen organischen Substanz am weitesten vorgeschrittene Steinkohle des Uebergangsgebirges, auch wohl Gebilde der eigentlichen Steinkohlenformation des Flötzgebirges, welche in chemischer Beziehung, d. i. in dem auf 90 bis 98 Procent gesteigerten Kohlenstoffgehalt den Anthraciten des Uebergangsgebirges ähnlich sind. Anthracit, an welchem die charakteristischen Eigenschaften am stärksten ausgeprägt sind, bildet eisen- bis sammtschwarze Massen von glänzendem, muscheligem Bruch, 1,7 spec. Gew., in der Härte zwischen Gyps und Kalkspath stehend. Der geringe Gehalt an Wasserstoff und die dichte Beschaffenheit bedingt, daß er schwieriger als Steinkohle und mit viel schwächerer Flamme brennt, auch beim Erhitzen nur wenig brenzliche Produkte (Rauch, Theer und Gase) liefert. — Die Steinkohle oder Schwarzkohle ist das Produkt eines durch Myriaden von Jahren fortgesetzten Vermoderungsprocesses, zu welchem zusammengehäufte Pflanzenmassen das Material lieferten. Das Chemische dieses Processes, soweit wir überhaupt darüber zu urtheilen im Stande sind, kann hier nicht näher besprochen werden, da zum Verständniß derselben ein tieferes Eingehen in die organische Chemie erforderlich ist. Aus dem Umstande, daß die Steinkohlenflötze in den danach benannten, in manchen Ländern über Hunderte und Tausende von Quadratmeilen ausgedehnten Gebirgsformationen sich auf große Flächenräume ausdehnen und in vielfach sich wiederholenden

Schichten übereinander liegen, läßt sich auf eine Ueppigkeit der Vegetation zur Zeit der Steinkohlenflora schließen, welche alle übrigen Perioden der Entwickelung der Erdoberfläche weit übertrifft. Der elementaren Zusammensetzung nach unterscheidet sich die Steinkohle von der trockenen Substanz des Pflanzenkörpers im Allgemeinen durch einen relativ viel größeren Gehalt an Kohlenstoff und durch bedeutend geringeren Sauerstoffgehalt. Während die trockene Substanz des Holzes in 100 Gewichtstheilen ungefähr aus 50 Kohlenstoff, 6 Wasserstoff und 44 Sauerstoff besteht, enthält die Steinkohle zwischen 76 und 90 Procent Kohlenstoff, 5 bis 6 Wasserstoff und 5 bis 18 Sauerstoff, Anthracit 90 bis 98 Procent Kohlenstoff, 1 bis 3 Wasserstoff und 1 bis 3 Sauerstoff. Außerdem enthält alle Steinkohle etwas Stickstoff, woher der Gehalt ihrer theerartigen und wässerigen Produkte der trockenen Destillation an Ammoniak und organischen Stickstoffverbindungen rührt. An variablen Beimengungen sind Schwefelkies, Kieselerde, Kalk und andere mineralische Stoffe zu bemerken. Ebenso wie die procentische Zusammensetzung variirt bei den verschiedenen Steinkohlen Ansehen, Structur, Dichtigkeit (das spec. Gew. zwischen 1,3 und 1,6) und das Verhalten im Feuer, besonders ob sie beim Erhitzen zusammenbacken und sich aufblähen oder zusammensintern oder auseinanderfallen, ob sie bei der trockenen Destillation mehr oder minder theerartige Produkte und Gase liefern, ob letztere an leuchtenden Bestandtheilen mehr oder minder reich sind ꝛc. Man unterscheidet Glanzkohle, Grobkohle, Faserkohle, Kannelkohle, Rußkohle, Schieferkohle, auch wohl fette und magere Kohle, ferner Backkohle, Sinterkohle und Sandkohle. — Bei weitem jünger dem Alter nach, nämlich der Tertiärformation angehörig und daher auch theils viel deutlicher die pflanzliche Structur verrathend, theils in der chemischen Zusammensetzung sich weniger von dem Holze unterscheidend als die Steinkohle ist die Braunkohle mit ihren zahlreichen Abänderungen, in welchen, was äußere Beschaffenheit und chemische Zusammensetzung betrifft, alle Uebergänge von der Steinkohle bis zum Torf und anderen jüngsten pflanzlichen Verwesungsprodukten herab repräsentirt sind. Den durchschnittlichen Gehalt der Braunkohle an Kohlenstoff kann man zu 57 bis 70 Procent, den Wasserstoffgehalt von 5 bis 6, den Sauerstoffgehalt von 23 bis 35 Procent annehmen.

§. 77. Die Eigenschaften der organischen Kohle sind von den Materialien und der Art ihrer Verkohlung so sehr bedingt, daß eine Charakterisiruug derselben im Allgemeinen nur insofern zulässig ist, als es sich um gewisse specifische Verschiedenheiten von Diamant- und Graphit-Kohlenstoff handelt. Bei einzelnen Formen des aus organischen Verbindungen durch hohe Temperatur abgeschiedenen Kohlenstoffs verschwindet die Verschiedenheit von der Graphitkohle so sehr, daß es fast scheint, als könne überhaupt keine scharfe Grenzlinie zwischen beiden gezogen werden, außer in Bezug auf die Krystallinität des Graphits gegenüber der amorphen Beschaffenheit der organischen Kohle, und auch hierüber dürften noch Zweifel erhoben werden, wenn man nicht geradezu annehmen will, alle amorphe Kohle gehe durch Einwirkung höherer Glühhitzegrade in

die graphitische Modification über. Je niedriger die Temperatur, bei welcher die Abscheidung der Kohle aus organischen Stoffen stattfindet, um so mehr treten Verschiedenheiten gegen den Graphit sowohl in den physikalischen Eigenschaften derselben wie auch nach einzelnen chemischen Beziehungen hervor; das specifische Gewicht, die Härte, das Elektricitäts- und namentlich das Wärme-Leitungsvermögen sind geringer, die specifische Wärme dagegen, desgleichen das Vermögen, Gase zu verdichten und aus Flüssigkeitsgemischen einzelne Gemengtheile durch Adhäsionswirkung abzuscheiden, gesteigert, ferner die Farbe dunkler, die Entzündlichkeit größer, und ebenso auch die Eigenschaft, durch Erwärmen mit Salpetersäure zu einer in Alkalien löslichen Substanz umgewandelt zu werden, stärker hervortretend.

Bisher ist es noch nicht gelungen, ganz reine Kohle aus organischen Verbindungen abzuscheiden, denn die reinsten Kohlen, wie Zuckerkohle, Gaskohle, Ruß u. s. w. enthalten stets noch Wasserstoff sowie Sauerstoff, und, wenn der zu ihrer Darstellung benutzte Körper stickstoffhaltig war, auch Stickstoff.

Mit den besonderen Eigenschaften der verschiedenen Sorten organischer Kohle, ebenso mit ihren technischen und ökonomischen Beziehungen machen wir uns am besten dadurch bekannt, daß wir sie einzeln einem eingehenden Studium unterwerfen, und finden dadurch zugleich mehrfältige Veranlassung zu Betrachtungen von allgemeinerem wissenschaftlichen und praktischen Interesse.

§. 78. Holzkohle. Beim Holze kommen in Bezug auf die Eigenthümlichkeit der aus demselben durch Erhitzen hervorgehenden Kohle zunächst weniger die elementare Zusammensetzung, als die näheren Bestandtheile desselben und die Art, wie sie sich unter Einwirkung höherer Temperaturgrade verhalten, und sodann seine Structurverhältnisse in Betracht. Seine Hauptbestandtheile sind Cellulose und Lignin (letzteres vielleicht auch nur Cellulose), außerdem geringe Mengen von Residuis aus dem Safte und den festen Ablagerungen des Zellinhaltes (Dextrin, Stärke, Harze, Farbstoffe, Eiweiß, Salze ꝛc.). Die Cellulose ist der formbildende Bestandtheil, in dessen Substanz die übrigen eingebettet sind. Ihre Menge beträgt 48 bis 58 Procent vom Gewichte des bei 100° getrockneten Holzes. Sie zeichnet sich vor anderen organischen Stoffen dadurch aus, daß sie alle durch Erhitzung bedingten Zersetzungsphasen durchmacht, ohne zu schmelzen; ein Verhalten, welches als Prüfungsmittel benutzt werden kann, um in zweifelhaften Fällen nachzuweisen, ob ein Stoff, welcher nach seiner Zusammensetzung und den Reactionen gegen Schwefelsäure und Jod oder Chlorzink — Jodkalium — Jod sich wie Cellulose verhält, diese wirklich ist. Daher bewahren Cellulosegebilde beim Verkohlen nicht nur die allgemeinen Formumrisse, sondern selbst die feinere mikroskopische Structur, um so vollkommener, je reiner sie sind, je weniger ihnen schmelzbare und beim Erhitzen sich aufblähende organische Substanzen beigemischt sind. Befinden sich solche Stoffe den aus Cellulose gebildeten pflanzlichen Zellwandungen und deren Verdickungsschichten mehr ein- als aufgelagert, wie dies in dem Holzkörper

mit dem Lignin der Fall ist, so bleiben sie beim Verkohlen an die Form der Cellulosekohle gebunden. Daher erklärt es sich, daß die Holzkohle noch mehr oder minder annähernd und bis zu den mikroskopischen Details die Form und Structur des Holzes zeigt. An der Bruchfläche eines Holzkohlenstückes kann man schon mit bloßem Auge noch die Jahresringe, Markstrahlen und die Querschnitte der größeren Gefäße, und an einem dünnen Quer- oder Längsschliffe unter dem Mikroskope viele Einzelnheiten von der feineren Structur des Holzes unterscheiden. Um die mikroskopischen Details der Holzzellen in der Kohle am genauesten wiederzuerkennen, müssen die Pflanzenzellen vor der Verkohlung durch ein die Cellulose intact lassendes Maceriren mit oxydirenden Gemischen und Erschöpfung des Rückstandes mit Lösungsmitteln, welche die Oxydationsprodukte ausziehen, behandelt sein. Unterwirft man sie dann bei allmälig gesteigerter Hitze in einem Strome von Wasserstoffgas der trockenen Destillation, so bleibt eine Kohle zurück, welche in überraschender Weise ein treues Abbild der ursprünglichen organischen Structur ist. Dünnwandige Zellen solcher Kohle erscheinen unter dem Mikroskope nicht schwarz und undurchsichtig, wie man sich sonst die Kohle denkt, sondern durchscheinend mit bräunlichgelber Färbung, und einzelne sogar vollkommen farblos.

Die procentische Ausbeute an Kohle aus einem bestimmten Quantum Holz ist hauptsächlich von dem mehr oder minder vollkommenen Abschlusse der Luft, von der Verkohlungstemperatur, ferner davon, ob ein höherer Hitzegrad gleich zu Anfang einwirkt oder die Hitze erst mit fortschreitender Zersetzung des Holzes gesteigert wird, auch von dem Feuchtigkeitsgehalte des Holzes beim Beginn des starken Erhitzens abhängig. Karsten erhielt von 21 verschiedenen lufttrockenen Holzsorten (mit 20 Procent hygroskopischer Feuchtigkeit) bei langsamer Verkohlung 25 bis 28 Procent, bei rasch gesteigerter Hitze dagegen nur 12 bis 16 Procent Kohle, d. i. resp. 62,5 bis 70, und 30 bis 40 Procent des in dem lufttrockenen Holze enthaltenen Kohlenstoffs, welcher durchschnittlich zu 40 Procent veranschlagt werden kann. Diese verschiedene Ausbeute erklärt sich daher, daß bei geringeren Hitzegraden ein großer Theil des Wasserstoffs und Sauerstoffs in dem Holze sich zu Wasser combinirt, während beide Elemente bei hohen Temperaturen in chemische Wechselwirkung mit Kohlenstoff tretend, Veranlassung zur Bildung größerer Mengen von Kohlensäure, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffen ꝛc. geben. — Eine ausführlichere vergleichende Untersuchung über die Ausbeute an kohligem Rückstande und die Zusammensetzung desselben je nach der bei der Verkohlung angewandten Temperatur hat Violette mit Faulbaumholz angestellt, indem er bei dieser Arbeit zunächst die Anwendbarkeit der Kohle zur Schießpulverfabrikation im Auge hatte. Er fand, daß das Holz bei 150° das hygroskopische Wasser vollständig verliert und erst jenseits dieser Temperatur anfängt, sich zu zersetzen. Die bei 280° gewonnene Kohle enthält noch viel Wasserstoff und Sauerstoff, ist aber zerreiblich, rothbraun gefärbt (daher Rothkohle genannt) und ist zu manchen technischen Zwecken entweder werthvoller als die bei höheren Temperaturen

gewonnene Schwarzkohle, oder dieser wenigstens gleichwerthig. Vermöge ihres Wasserstoff- und Sauerstoffgehaltes giebt sie stärker erhitzt noch viel brenzliche Dämpfe, und brennt daher auch angezündet mit Flamme. Von 350° an erhält man schwarzgefärbte Kohle. Mit Steigerung der Temperatur wird das Produkt ärmer an Wasserstoff und Sauerstoff, dabei dichter und härter, bis sich die Kohle bei der Schmelzhitze des Platins zwar noch nicht frei von Wasserstoff und Sauerstoff, aber metallhart und klingend zeigt.

Während die Ausbeute an Kohle durchschnittlich zu 22 Procent vom Gewichte des Holzes veranschlagt werden kann, beträgt sie dem Volum nach 50 bis 60 Procent. Das scheinbare spec. Gewicht der Kohle ist daher bedeutend geringer als dasjenige des Holzes; für die Kohle der meisten Holzarten beträgt es zwischen 0,15 und 0,2. Das absolute Gewicht eines preußischen Kubikfußes Kiefernholzkohle hat man zu 5,5 bis 5,8 Kilogramm, dasjenige der Kohle von Eichen- und Buchenholz zu 7 bis 7,5 Kilogramm bestimmt, während der Kubikfuß Kiefernholz 12,5 Kgr., Eichen- und Buchenholz 20 Kgr. wiegt. Das wirkliche spec. Gew. der Holzkohle vergrößert sich mit Steigerung der Verkohlungstemperatur. Während dasselbe bei einer Verkohlungstemperatur von 250° = 1,413 betrug, war es bei einer solchen von 1520° auf 1,869 gestiegen. Bei dem Schmelzpunkte des Platins dargestellte Holzkohle ergab das spec. Gew. = 2,002, geglühter Kienruß 2,3. — Den Härtegrad der Holzkohle darf man nicht nach ihrer Leichtzerreiblichkeit beurtheilen, da diese von der zelligen Structur sowie von der Dünnwandigkeit und Sprödigkeit der Zellen abhängig ist. Daß die Härte selbst der gewöhnlichen Kohle nicht gering sei, geht aus der Benutzung des Kohlenpulvers zum Poliren der Metalle hervor. Durch heftiges Glühen steigert sie sich bis zu derjenigen der Gaskohle, welche Glas ritzt. — Die bei geringeren Hitzegraden (zwischen 150° und 300°) dargestellte Kohle gehört zu den schlechtesten Wärmeleitern, und leistet in dieser Beziehung, also als oft benutztes und vielempfohlenes Mittel, Stoffe und Räume vor der Ausgleichung ihrer Temperatur gegen die Umgebung zu schützen, noch mehr vermöge der zelligen Structur, wodurch sich die Holzkohle auszeichnet, oder durch die feine Zertheilung der staubförmigen Kohlenformen. Das Wärmeleitungsvermögen nimmt mit dem Hitzegrade, welchem die Kohle ausgesetzt war, rasch zu, und steigt bis zu $^2/_3$ von derjenigen des Eisens.

Vermöge der feinzelligen Structur bietet die Holzkohle im Verhältniß zu ihrem Volumen eine sehr große Oberfläche dar. Nehmen wir den Durchmesser des Lumens der einzelnen Zellen zu durchschnittlich 0,05 Millimeter an, und die Dicke der je zwei Zellen trennenden Wandung zu $^1/_{10}$ des Lumens, so repräsentiren die Wandungen sämmtlicher Zellen in einem Cubikcentimeter Kohle eine Fläche von 87480 Quadratmillimeter, für 1 Liter Holzkohle (dem Gewichte nach höchstens 200 Gramm) berechnet sich die Oberfläche als das 1000fache, also = 87,48 Quadratmeter. — Es ist leicht begreiflich, daß überall, wo mechanische oder chemische Wirkungen von der Anziehung fester Oberflächen gegen

Gase, Flüssigkeiten oder in Flüssigkeiten gelöste feste Stoffe ausgehen, ein derartiger durch ein bestimmtes Volumen oder Gewicht der betreffenden festen Substanz erreichbarer Effect von der Größe der Oberfläche, welche sie repräsentirt, abhängig sein müsse, mag nun die Vergrößerung der Oberfläche durch zellige Anordnung oder durch anderweitige feine Zertheilung des festen Körpers bedingt sein. Eine einfache geometrische Betrachtung zeigt, in welchem Verhältniß mit der Zerkleinerung eines Körpers die Oberfläche wächst. Die acht kleinen Würfel, welche aus der Halbirung der Seiten eines großen Würfels hervorgehen, haben zusammengenommen eine doppelt so große Oberfläche als der ganze Würfel. Diese Verdoppelung wiederholt sich bei jeder neuen Theilung und ergiebt bei der zwanzigsten Theilung schon die mehr als millionenfache Gesammtfläche.

Nicht nur von der Größe, sondern auch wesentlich von der Beschaffenheit der Oberfläche hängt die Adhäsionswirkung der Kohle gegen Gase und Flüssigkeiten ab. Dies zeigt sich besonders darin, daß sie an Wirksamkeit verliert nach Maßgabe der höheren Temperatur, welcher sie ausgesetzt war. Nach den Versuchen, welche Violette an Faulbaumholzkohle anstellte, absorbirt dieselbe aus feuchter Luft 7 Procent Wasser, wenn sie bei 250° dargestellt ist, 6 Procent, wenn die Verkohlungstemperatur 350° war, 4 Procent, wenn die Verkohlung bei 430° und 2 Procent, wenn sie bei 1500° stattgefunden hat. Die Gewichtszunahme durch den absorbirten Wasserdampf betrug in allen Fällen doppelt so viel bei pulverisirter Kohle als bei Kohlenstücken. Unverkohltes, bei 150° getrocknetes Holz nahm 21 Procent seines Gewichtes Wasser auf. Entsprechend der Menge von Wasserdampf, welche eine bestimmte Kohlensorte absorbirt, und der Schnelligkeit, womit dies geschieht, findet eine Wärmeentwickelung statt, welche so gesteigert sein kann, daß fein pulverisirte, scharf getrocknete Kohle an die Luft gebracht sich bis zur Entzündung erhitzt, wie dies in Pulverfabriken schon vorgekommen ist. — Ebenso wie Wasserdampf werden auch andere, und am meisten die coërciblen Gase durch Kohle absorbirt. Besonders wirksam zeigt sich in dieser Beziehung die Kohle von Buchsbaumholz, da dieses Holz sich durch Feinzelligkeit und durch Mangel an solchen Beimengungen auszeichnet, welche beim Erhitzen schmelzen und durch Bildung blasiger glänzender Kohle eine Ausfüllung der Zellenräume verursachen. Nach de Saussure's Versuchen verschluckte 1 Volum frisch ausgeglühter Buchsbaumkohle bei + 10 bis 13° C. und 724 Millimeter Barometerstand binnen 24 bis 36 Stunden:

	Volumina
Ammoniakgas	90
Salzsäuregas	85
Schwefligsäuregas	65
Schwefelwasserstoffgas	55
Stickstoffoxydulgas	40
Kohlensäuregas	35
Kohlenoxydgas	9,42

Sauerstoffgas	9,25
Stickstoffgas	7,5
Wasserstoffgas	1,75

Eichenholzkohle absorbirte nach Lassaigne das 37fache, Birkenholzkohle das 23fache, Torfkohle das 15fache ihres Volums Ammoniakgas. — Hat die Kohle erst an der Luft gelegen, so zeigt sich ihr Absorptionsvermögen gegen Gase schon wegen des Wasserdampfes, den sie aufgenommen hat, sehr vermindert. Auch durch Pulverisiren vermindert sich dasselbe in Bezug auf die genannten Gase, während man in Bezug auf Wasserdampf die entgegengesetzte Beobachtung gemacht hat. Dieser Unterschied erklärt sich vielleicht dadurch, daß de Saussure bei seinen Versuchen mit pulverisirter und nicht pulverisirter Kohle dieselbe nicht gleich aus dem geglühten Zustande in die betreffenden Gase brachte, sondern nur nachdem sie durch die Luftpumpe luftleer gemacht waren. Die Temperatur, bei welcher die Kohle mit dem zu absorbirenden Gase in Berührung gebracht ist, influirt sehr auf die Reichlichkeit der Absorption, diese vermindert sich mit Zunahme der Temperatur, und das bei geringer Temperatur absorbirte Gas wird durch Erhitzen wieder ausgetrieben. — Wenn Kohle das 90fache ihres Volums Ammoniakgas verschluckt, so muß man annehmen, daß ein großer Theil des Gases darin tropfbarflüssige Form annimmt, da Ammoniakgas bei + 16°,3 schon durch einen Druck von 7 Atmosphären, also durch Zusammendrückung auf $^1/_7$ seines Volums tropfbarflüssig wird. Dasselbe gilt auch von den übrigen coërciblen Gasen mehr oder weniger. Es ist nur in dieser Beziehung zu bemerken, daß obige Absorptionszahlen nicht in directem Verhältnisse zu der Zusammendrückbarkeit der betreffenden Gase stehen, da z. B. Schwefligsäuregas bei 0° schon durch einen Druck von 2 Atmosphären tropfbarflüssig wird, Salzsäuregas aber, welches von der Kohle reichlicher verschluckt wird, bei derselben Temperatur einen Druck von 26 Atmosphären erfordert. — An dem Schwefelwasserstoff haben wir ein Beispiel eines starkriechenden Gases, welches dadurch, daß es von der Kohle reichlich absorbirt wird, aus einem mit diesem Gase verunreinigten Luftgemische durch Kohle zum Verschwinden gebracht wird. In ähnlicher Weise wirkt Kohle auch auf andere riechende Gase und Dämpfe, und es motivirt sich daraus ihre mit Recht empfohlene Anwendung als Luftreinigungsmittel. Ebenso wie riechende werden auch andere der Gesundheit nachtheilige Gase von Kohle absorbirt; sie kann daher als Schutzmittel gegen Einathmung miasmatischer Luft dienen, indem man mit Kohlenpulver gefüllte Kissen vor Mund und Nase bindet, und so genöthigt ist, nur Luft, welche bei ihrem Durchgange durch Kohle gereinigt ist, einzuathmen. Auf Gase, welche sich in Wasser oder andern Flüssigkeiten gelöst befinden, zeigt Kohle die gleiche Wirkung, nur in dem Verhältniß geschwächt, wie die Adhäsionswirkung gegen die Flüssigkeit selbst prävalirt. Wenn man aber erwägt, daß die Menge des übelriechenden Gases in einer damit inficirten Flüssigkeit, z. B. in fauligem Wasser nur sehr klein zu sein braucht, um doch die Geruchsorgane stark zu

afficiren, so ist leicht begreiflich, daß schon geringe Mengen Kohle genügen können, solches Wasser geruchlos zu machen.

Bei der Absorption der Gase durch Kohle wird eine beträchtliche Menge von Wärme frei und zwar mehr als die Wärmemenge beträgt, welche gebunden wird, wenn dieselbe Menge des durch Druck verflüssigten Gases wieder Gasgestalt annimmt.

Der von der Kohle absorbirte Sauerstoff übt nach de Saussure eine gewisse chemische Wirkung aus, indem er die Bildung von Kohlensäure veranlaßt und andere zugleich absorbirte oxydirbare Gase oxydirt. Die Aufnahme von Sauerstoffgas setzt sich so lange fort, bis sich, wozu aber ein langer Zeitraum erforderlich ist, das Maximum der von der Kohle verschluckbaren Kohlensäure gebildet hat. Man darf daher annehmen, daß Kohle, welche an der Luft gelegen hat, viel mehr Kohlensäure absorbirt enthält, als sie direct aus der Luft hätte aufnehmen können. Ist Kohle in einem abgeschlossenen Raume mit einer entsprechenden (nicht zu großen) Menge von atmosphärischer Luft in Berührung, so verschwindet das Sauerstoffgas und es bleibt nur der Stickstoff übrig. Bietet man der Kohle ein Gemenge von atmosphärischer Luft und Schwefelwasserstoffgas zur Absorption dar, so wird letzteres unter Bildung von Wasser und Abscheidung von Schwefel zersetzt, indem in Berührung mit der Kohle der atmosphärische Sauerstoff sich mit dem Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs verbindet.

Die antiseptische Kraft der Kohle ist eine mehr scheinbare als wirklich begründete. Wenn man beobachtet, daß faulende thierische Substanzen oder fäulnißfähige Gemische in Berührung mit Kohle geruchlos werden, resp. bleiben, so kann dies leicht für ein Zeichen des durch die Kohle unterdrückten Fäulnißprocesses genommen werden, und wird auch gewöhnlich so gedeutet. Bei näherer Untersuchung findet man jedoch, daß die Zersetzung der organischen Substanz nicht sistirt ist, sondern meistens nur die stinkenden Zersetzungsproducte von der Kohle absorbirt werden, oder die Art der Zersetzung insofern eine Modification erleidet, als die Kohle durch Absorption der Fäulnißprodukte und indem sie die Oxydation derselben disponirt, das Hemmniß der directen Uebertragung atmosphärischen Sauerstoffs auf die faulende Substanz beseitigt. Auf diese Weise kann sie auch den Angriff faulender Suostanzen auf lebende organische Körper abwehren und Fäulnißfermente unschädlich machen. Es läßt sich also recht wohl denken, daß es Grund hat, wenn man von ihr rühmt, sie sei ein vorzügliches Mittel, Sämereien keimfähig zu erhalten, ebenso daß bei der Cultur von Topfgewächsen die Beimischung von Kohle zu der Erde im Blumentopfe nicht nur durch ihre mechanischen Wirkungen, nämlich durch Lockerung und als Filter zum schnelleren Abfließen des überschüssigen Wassers sich nützlich erweist, sondern auch durch Abwehrung des schädlichen Einflusses von Fäulnißprocessen auf die Pflanzenwurzeln. Der Schimmelbildung scheint die Kohle nicht entgegenzuwirken; Schulze hat wenigstens in dieser Beziehung nie einen günstigen Erfolg von ihrer Anwendung beobachtet, vielmehr oft Gelegenheit gehabt, sich davon zu überzeugen, daß feuchte Kohle, besonders wenn sie phosphor-

saure Salze beigemischt enthält, ein sehr günstiger Herd für die Entwickelung aller Arten von Pilzvegetation ist. — Das Ankohlen des unteren Endes von Holzpfählen, um dieselben vor Vermoderung im feuchten Erdboden zu schützen, ebenso das Ankohlen der inneren Fläche von Wassergefäßen, um das Wasser darin rein zu erhalten und das Holz vor zu rascher Zerstörung zu sichern, ist ein allbekanntes und allbewährtes Mittel, dessen Wirkung jedoch sich weniger aus der antiseptischen Kraft der Kohle selbst, als vielmehr aus den bei der Verkohlung sich bildenden und in das Innere des Holzes eindringenden brenzlichen Dämpfen erklärt.

In Berührung mit Flüssigkeitsgemischen, d. h. sowohl Gemischen verschiedener Flüssigkeiten als Auflösungen fester Substanzen in denselben, macht sich die ungleiche Anziehungskraft der Kohle gegen die einzelnen Gemengtheile der Lösung dadurch geltend, daß sie dieselben dem Gemische entzieht. Auf diese, für praktische Zwecke so höchst erfolgreich gewordene Thatsache hat zuerst Lowitz in Petersburg 1785 aufmerksam gemacht, nachdem das Absorptionsvermögen der Kohle gegen Gase schon 1777 durch Fontana entdeckt war. Lowitz stellte seine Versuche mit Holzkohle an, und beschränkte sie hauptsächlich auf die reinigende Wirkung der Kohle gegen schmutzige und übelriechende Flüssigkeiten. Figuier wies 1810 nach, daß thierische Kohle in vielen Fällen weit kräftiger wirkt. Dieser Gegenstand soll daher in dem Abschnitte von der Thierkohle eingehender behandelt werden.

Von dem besonderen chemischen Verhalten der Holzkohle gegenüber anderen organischen Kohlenformen ist nur wenig zu sagen. Die Temperatur, wobei sich die Kohle an der Luft entzündet, und welche daher auch zum Fortbrennen unterhalten werden muß, ist um so höher, bei je höherer Temperatur die Verkohlung stattgefunden hat. Bei 260 bis 280° dargestellte Kohle entzündet sich bei 340 bis 360°, die Entzündungstemperatur der bei 290 bis 350° dargestellten Kohle liegt zwischen 360 und 370°, war die Verkohlungstemperatur 432°, so ist die Entzündnngstemperatur 400°, die bei 1000 bis 1500° dargestellte Kohle entzündet sich bei 600 bis 800°, die beim Schmelzpunkt des Platins dargestellte Kohle verlangt die Schmelzhitze des Kupfers, um sich zu entzünden. Auch die Temperatur, wo die Kohlen den Salpeter zersetzen, ist je nach dem Hitzegrade, bei welchem sie dargestellt sind, eine verschiedene: war die Verkohlungstemperatur nicht über 400°, so zersetzen sie den Salpeter schon bei 400°, bei 1000 bis 1500° dargestellte Kohlen zersetzen dagegen den Salpeter erst bei der Temperatur der dunklen Rothglühhitze.

Der Vorzug der Kohle als Brennmaterial vor dem unverkohlten Holze liegt theils darin, daß sie ohne Rauch und Flamme brennt, und daher in allen Fällen, wo Beides vermieden werden muß, ausschließlich anwendbar ist, theils in dem größeren Wärmeeffecte, welchen sie bei unmittelbarer Berührung mit dem zu erhitzenden Körper giebt. Vor Coaks hat sie den Vorzug der leichten Brennbarkeit und des geringeren Gehaltes an Beimengungen unorganischer Stoffe, besonders derjenigen, welche für manche technische Processe nachtheilig sind. — Bei metallur-

gischen Operationen dient die Kohle theils als Brennstoff, welcher den nöthigen Hitzegrad hervorbringt, theils als Reductionsmittel.

Die Darstellung der Holzkohle geschieht entweder unter Mitwirkung des Zutritts der Luft, und zwar in Meilern, Haufen, Gruben oder Meileröfen; oder so daß das Holz von dem Zutritte der Luft ganz abgeschlossen ist, also in Retorten oder einem System von Cylindern, deren Wandungen durch ein besonderes Feuer von außen her erhitzt werden; oder mittelst eines mit dem zu verkohlenden Holze gefüllten Ofens (der Schwarz'sche Ofen), durch welchen die von zwei oder mehreren Feuerungsherden kommenden heißen (des Sauerstoffs beraubten) Gase hindurchgeleitet werden; oder durch überhitzten Wasserdampf. — Bei der Meilerverkohlung und den verwandten Verkohlungsarten giebt das zu verkohlende Holz selbst durch partielle Verbrennung der aus demselben entwickelten brennbaren Gase und Dämpfe, und zwar innerhalb des die zu verkohlenden Holzmassen einschließenden Raumes, die nöthige Verbrennungshitze. Bei der Verkohlung in Retorten, Cylindern oder besonderen Oefen ist die Gewinnung der Kohle dem Zwecke der Gewinnung flüchtiger Verkohlungsprodukte (Theer und Holzessig) untergeordnet. Die Verkohlung durch überhitzten Wasserdampf geschieht hauptsächlich, um ein Produkt zu gewinnen, welches sich durch die Eigenschaften der bei möglichst niederer Verkohlungshitze gewonnenen Kohle auszeichnet.

§. 79. Die Torfkohle. Die Verbreitung von Torfmooren über ganze Länderstrecken und das so häufig vorkommende Verhältniß, daß große Flächen solchen Torflandes weder landwirthschaftlich, noch forstlich, noch durch technische Verwendung des Torfes als Brennmaterial mit Vortheil ausgenutzt werden können, hat wiederholt zu Versuchen Veranlassung gegeben, den Torf durch Verkohlung in ein die Aufbewahrung und Versendung erleichterndes und zu metallurgischen oder andern technischen Zwecken anwendbares werthvolleres Produkt umzuwandeln. Diese Versuche sind bis jetzt meistens erfolglos geblieben, und schon vermöge des einen Umstandes, daß der Gehalt des Torfes an aschegebenden Bestandtheilen meistens nicht unter 3 bis 5 Procent, häufig sogar noch weit mehr beträgt, darf man sich, wenigstens bei den gewöhnlichen Torfarten, keinen großen Erwartungen hingeben, wenn auch das Technische des Verkohlungsprocesses noch so sehr vervollkommnet werden sollte. Da nämlich der lufttrockene Torf eine Ausbeute von durchschnittlich nicht mehr als 20 bis 25 Procent Kohle giebt, so ist der procentische Gehalt dieser Kohle an mineralischer Substanz gegen denjenigen des unverkohlten Torfes auf das Vier- oder Fünffache gesteigert, so daß also, wenn ein Torf 5 Procent unorganische Stoffe enthält, die aus ihm gewonnene Kohle 20 resp. 25 Procent Asche geben muß, oder wenn er wohl gar 10 Procent enthielt, die Aschenmenge seiner Kohle sich auf 40 bis 50 Procent steigert, Quantitäten, welche die Verwendbarkeit solcher Kohle sehr erschweren.

Die Torfkohle zeigt meistens dieselben Formumrisse und Structur, wie die Torfmasse selbst, aus welcher sie dargestellt ist, und bietet daher in dieser Beziehung, ebenso wie auch in der Festigkeit nach Maßgabe der

verschiedenen Torfarten eine große Mannigfaltigkeit dar, ist jedoch gewöhnlich bröckliger als der unverkohlte Torf. Das Volumen des Torfs vermindert sich beim Verkohlen ungefähr um die Hälfte. Da der auf gewöhnliche Weise gewonnene, also namentlich nicht durch starke Pressung verdichtete Torf von lockerer Beschaffenheit ist, so kann auch die Torfkohle im Allgemeinen nur leicht und locker sein; es erklärt sich daraus eine ihrer guten Seiten, nämlich die Leichtentzündlichkeit. Das durch die Erfahrungen am Plättfeuer und an den mit Torfkohle geheizten Kohlenbecken allgemein bekannte leichte Fortbrennen derselben selbst bei verhältnißmäßig bedeutendem Aschengehalte ist außerdem durch die Beschaffenheit dieser Asche, nämlich das Vorherrschen von kohlensaurem Calcium und anderen bei der Verbrennungshitze nicht schmelzenden unorganischen Bestandtheilen bedingt.

Von großer Bedeutung für das landwirthschaftliche Interesse kann die Ausnutzung der bei der Verkohlung des Torfes auftretenden Nebenprodukte werden; auch sind sie schon in einzelnen torfreichen Ländern Gegenstand einer besonderen, allerdings zunächst mehr rein technischen Industrie, durch welche man unerschöpfliche Torflager nutzbringend zu machen versucht hat. Ebenso wie andere organische Stoffe giebt auch der Torf bei der trockenen Destillation condensirbare Produkte von theils theerartiger, theils wässeriger Beschaffenheit. Die Ausbeute an Theer beträgt 3 bis 6 Procent und darüber vom Gewicht der trockenen Torfmasse. Der Theer, namentlich von den schwärzeren Torfarten, ist reich an Substanzen, welche durch fractionirte Destillation und durch Anwendung chemischer Reinigungsmittel in flüchtige (photogenartige) und minder flüchtige (paraffinartige) Leuchtmaterialien gesondert werden können, das wässerige Destillationsprodukt, dessen Menge je nach dem Feuchtigkeitsgehalte des lufttrockenen Torfes von 10 bis 20 Procent schwankt, zeichnet sich durch einen bemerkenswerthen Gehalt an Ammoniak und andern stickstoffhaltigen organischen Verbindungen aus. Torfarten, welche annähernd 2 Procent Stickstoff enthalten, gehören nicht zu den Seltenheiten. Nähme auch nur die Hälfte des Stickstoffs die Form ammoniakalischer Verbindungen an, so müßten diese in dem Theer und in dem wässerigen Destillate wiederzufinden sein. Aus dem Theer lassen sie sich durch Schütteln desselben mit verdünnter Schwefelsäure ausziehen; in der wässerigen Flüssigkeit sind sie direct nachweisbar, und meistens so reichlich darin enthalten, daß die durch den trockenen Destillationsproceß zugleich gebildeten Säuren (Essigsäure ꝛc.) von dem Ammoniak übersättigt sind, das wässerige Destillat also alkalisch reagirt. Die Summe des freien und gebundenen Ammoniaks, welche Schulze in einem solchen Destillate fand, betrug bei einer Anzahl mit verschiedenen Torfarten angestellter Versuche zwischen 0,75 und 2,6 Procent.

Daß der Schornsteinruß von Torffeuerung ammoniakhaltig sei, ist längst bekannt und die Ausbeutung des auf diese Weise verloren gehenden Ammoniaks schon von verschiedenen Seiten angeregt worden. Das im Großen ausgeführte Brennen moorigen Landes, um es für landwirthschaftliche Cultur ertragsfähig zu machen, führt mit dem bekanntlich viele

Meilen weit in der Atmosphäre sich verbreitenden Rauche auch die in diesem enthaltenen Ammoniakdämpfe mit fort, ist also als Verwüstung stickstoffhaltiger Substanz, welche Düngungszwecke erfüllen könnte, anzusehen. Es ist hier nicht der Ort, auf die Sitte des Moorbrennens überhaupt einzugehen, da sich dieselbe hoffentlich bald überlebt haben wird, eine Hoffnung, deren Erfüllung der so segensreichen Thätigkeit des „Vereins gegen das Moorbrennen" in erster Reihe zu danken sein wird.

Der Vollständigkeit halber sind hier noch die Coaks zu erwähnen, worunter man die bei der trockenen Destillation von Steinkohlen zurückbleibende Masse versteht. Ihre Beschaffenheit ist hauptsächlich von der Art der Steinkohle, zugleich aber auch von der bei ihrer Darstellung angewandten Verkohlungshitze abhängig. Wenn es zu einer ganz allgemeinen Classificirung der Steinkohlen genügt, sie in Sandkohlen, Backkohlen und Sinterkohlen zu unterscheiden, so classificiren sich darnach auch die verschiedenen Arten Coaks. Die Coaks aus Sandkohle sind entsprechend der Eigenschaft dieser Kohle, beim Vercoaken in Stücke zu zerfallen, von mehr oder minder krümeliger Beschaffenheit, dabei nur matt oder gar nicht glänzend, und mit nur geringen Anzeichen von stattgefundener Schmelzung. Die beim Vercoaken Volum und Gestalt am wenigsten verändernden Sinterkohlen geben einen mehr glänzenden Coaks, dessen sonstiges Ansehen durch den Namen ausgedrückt ist. Die Backkohlen, ihrer elementaren Zusammensetzung nach durch den geringsten (5 bis 10 Procent betragenden) Sauerstoffgehalt sich auszeichnend, und darin den Sandkohlen (mit 15 bis 18 Procent Sauerstoff) am meisten gegenüberstehend, zeichnen sich dadurch aus, daß sie beim Vercoaken mehr oder minder breiartig erweichen, daher durch die gasförmigen Zersetzungsprodukte blasig aufgetrieben werden, und daher einen Coaks zurücklassen, welcher wie alle aus schmelzenden organischen Stoffen hervorgehende Kohle blasige Structur und glänzendes Ansehen darbietet. Das Vercoaken der Steinkohlen geschieht hauptsächlich, um daraus ein Brennmaterial zu gewinnen, welches weder Rauch noch Ruß giebt, auch von dem den Steinkohlen gewöhnlich beigemengten Schwefelkies befreit ist, und daher beim Verbrennen weniger schweflige Säure entwickelt. Die Coaks dienen zu verschiedenen metallurgischen Schmelzprocessen, zur Heizung von Locomotiven, zu Kesselfeuerungen, auch wohl zur Zimmerheizung, besonders da, wo sie als Nebenprodukt von der Leuchtgasbereitung gewonnen werden. Ihr absoluter Wärmeeffect ist zu 85 bis 92 Procent von demjenigen des reinen Kohlenstoffs anzunehmen, sofern sie nämlich 3 bis 5 Procent aschegebende Theile und 5 bis 10 Procent hygroscopisches Wasser enthalten. Der Aschegehalt ist natürlich von demjenigen der Steinkohlen abhängig, und entsprechend dem durchschnittlich 30 Procent betragenden Gewichtsverluste, welchen die Steinkohlen beim Vercoaken erleiden, vergrößert.

Zur Beurtheilung des specifischen Wärmeeffects der verschiedenen Kohlenarten, d. i. der Wärmemenge, welche ein bestimmtes Volumen derselben bei vollständiger Verbrennung entwickelt, genüge hier zu bemerken, daß das Gewicht von 1 Preuß. Kubikfuß (incl. der beim

Einmessen bleibenden Zwischenräume) Holzkohle zu durchschnittlich 3,5 bis 7,5 Kgr., Sandkohlencoaks 17,5 Kgr., Sinterkohlencoaks 16,5 Kgr., Backkohlencoaks 11 bis 14 Kgr. veranschlagt werden kann.

§. 80. Thierkohle. Getrocknetes Blut, Eiweiß, Leim, Horn, Klauen, Lederabfälle ꝛc. gehören zu den beim Erhitzen und während der Verkohlung schmelzenden organischen Stoffen; sie liefern daher eine mehr oder minder blasige Kohle, welche in dieser Beziehung derjenigen aus Zucker ähnlich ist, von derselben aber sich durch ein minder glänzendes Ansehen und besonders durch Stickstoffgehalt auszeichnet; letzterer macht sie geeignet als Material zur Darstellung von Cyanverbindungen zu dienen: das Cyan ist nämlich eine Verbindung von Stickstoff mit Kohlenstoff, $C_2 N_2$; mit Kalium verbunden ist es in der Masse enthalten, welche man durch Zusammenschmelzen von pulverisirter thierischer Kohle mit kohlensaurem Kalium erhält. Versetzt man Blut oder sonstige Auflösungen thierischer Stoffe mit einer hinreichenden Menge kohlensauren Kaliums oder Natriums, dampft das Gemisch zur Trockne ein und erhitzt den Rückstand bis zum Verkohlen der organischen Substanz, so erhält man durch Auslaugen der geglühten Masse mit Wasser und wässerigen Säuren die Kohle in äußerst feinvertheiltem Zustande, da die Theilchen derselben bei der Verkohlung durch das schmelzende Salz von einander getrennt waren. Denselben feinzertheilten Zustand erzielt man begreiflich auch aus stickstofffreien organischen Stoffen, indem man sie nach vorausgegangener inniger Mischung mit schmelzbaren Salzen verkohlt. Bei dem Erhitzen organischer Salze, z. B. weinsteinsauren Kaliums, walten ähnliche Bedingungen ob; die nach dem Auslaugen des verkohlten Rückstandes zurückbleibende Kohle bietet daher vermöge ihrer molekularen Beschaffenheit auch ähnliche Eigenschaften, insbesondere was die auf Adhäsion beruhenden Wirkungen gegen Gase und Flüssigkeiten oder in Flüssigkeiten gelöste feste Stoffe betrifft, wie die Blutkohle dar.

Die Knochen geben eine Kohle von feinzelliger Structur, so daß für dieselbe in Bezug auf die bedeutende Vergrößerung der Oberfläche innerhalb eines kleinen Raumes im Allgemeinen dasselbe gilt wie von der Holzkohle. Lufttrockene Knochen bestehen ungefähr zur Hälfte aus unorganischer Substanz (37 bis 40 Theilen phosphorsaurem Calcium $(PO_4)_2 Ca_3$, 1,5 bis 2 Theilen phosphorsaurem Magnesium $(PO_4)_2 Mg_3$, 5 bis 9 Theilen kohlensaurem Calcium $CO_3 Ca$, und gegen 2 Theilen anderweitigen Salzen), zur andern Hälfte aus Wasser und organischen Stoffen; auf Wasser kommen etwa 8 Theile, von den organischen Stoffen sind etwa 5 bis 9 Theile Fett, 1 Theil Blutgefäße mit Eiweiß und andern Blutresten; das Uebrige, also 32 bis 36 Theile, ist leimgebende Substanz, welche für sich allein geglüht schmelzen und eine blasige Kohle geben würde, in inniger Mengung mit den unorganischen Bestandtheilen des Knochens aber durch diese verhindert wird, die feinzellige organische Structur beim Verkohlen zu verlieren. Entfernt man noch außerdem vor dem Verkohlen aus den Knochen durch gröbliche Zerkleinerung und Auskochen derselben mit Wasser das Fett und die löslichen organischen Stoffe, und leitet man den Verkohlungsproceß so, daß

die brenzlichen Dämpfe ungehindert entweichen können, also keine Gelegenheit haben, innerhalb der Knochenmasse selbst zu verkohlen und die Poren zu verstopfen, so wird dadurch ein Produkt erzielt, welches in ausgezeichnetem Grade die physikalischen Eigenschaften einer feinvertheilten und nicht glänzenden Kohle besitzt. Da die Knochen selbst große Schwankungen in dem relativen Gehalte an den einzelnen Hauptbestandtheilen zeigen, so ist auch die Ausbeute an Knochenkohle und das Verhältniß von wirklicher Kohle zu unorganischer Substanz darin variabel. Die festen dichten Röhrenknochen geben ungefähr 60 Procent ihres Gewichtes Knochenkohle, und in dieser kommen auf 9 Gewichtstheile unorganischer Substanz 0,5 bis 1,5 Gewichtstheile eigentliche Kohle. Entfernt man daher aus der Knochenkohle die Erdsalze durch hinreichende Behandlung mit Salzsäure und nachheriges Auswaschen mit Wasser, so bleibt an decalcinirter Kohle nur $^1/_{10}$ vom Gewichte der Knochenkohle übrig, diese Kohle zeigt sich aber für manche Verwendungszwecke so außerordentlich wirksam, daß man mit kleinen Gewichtsmengen derselben mehr ausrichtet, als mit der zehnfachen Menge roher Knochenkohle. Außerdem würde letztere auch überhaupt auf Flüssigkeiten von saurer Beschaffenheit nicht anwendbar sein. Die Knochenkohle findet eine wichtige und ausgedehnte Anwendung, indem sie dazu dient, den rohen Zuckersäften die färbenden und sonstigen, namentlich auch die das Krystallisiren des Zuckers verhindernden Beimengungen zu entziehen. Es läßt sich zuversichtlich behaupten, daß die Gewinnung des Zuckers aus Runkelrüben ihre großen Erfolge nur der Knochenkohle verdankt, welche bisher durch kein anderes Material hat ersetzt werden können. Als Lowitz die reinigende Wirkung der Holzkohle auf gefärbte und übelriechende Flüssigkeiten kennen gelernt hatte, schenkte man den hierher gehörigen Erscheinungen zuerst nur insofern besondere Aufmerksamkeit, als das Farblosswerden einer gefärbten, oder das Geruch- und Geschmacklosswerden einer riechenden resp. das Geschmacksorgan stark afficirenden Flüssigkeit die sinnliche Wahrnehmung direct afficirte, und lernte alsbald von dieser Eigenschaft der Kohle vielfältigen Gebrauch machen, um mittelst derselben allerlei Lösungen oder Flüssigkeitsgemische theils zu entfärben, theils in den anderen Beziehungen zu reinigen. — Ebensowenig aber wie die Kohle ein solches Vermögen allein besitzt, sondern dasselbe mit allen andern feinvertheilten festen Körpern theilt, und unter diesen bei gleicher Vergrößerung der Oberfläche nur ein gradueller Unterschied stattfindet, so sind es auch nicht nur Farb-, Riech-, Bitterstoffe ꝛc., welche einer Flüssigkeit durch Kohle ꝛc. entzogen werden, sondern auch ungefärbte, geruch- und geschmacklose Stoffe. Als Beispiele anderer fester Stoffe, welche in dieser Beziehung ähnlich der Kohle wirken, will ich nur an Thonerde, Eisenhydroxyd, phosphorsaures Calcium, kohlensaures Magnesium, aus wässeriger Lösung gefälltes Schwefelblei und überhaupt alle flockig voluminösen oder feinpulverigen Niederschläge erinnern. Dieselben reißen, wenn sie aus gemischten Flüssigkeiten niederfallen, immer mehr oder weniger von den gefärbten und nicht gefärbten Gemengtheilen der Lösung mit nieder, und halten sie so hartnäckig fest, daß bei manchen

selbst ein anhaltendes Auswaschen nicht genügt, sie wieder davon zu befreien. — Auch die organisch gestalteten Bestandtheile des Thier- und Pflanzenkörpers verhalten sich so, und helfen dadurch unzweifelhaft den Lebensvorgängen dienen. Das Färben der Gewebstoffe beruht hauptsächlich auf ähnlichen Verhältnissen, mag es nun durch Vermittelung von Beizmitteln oder durch directe Einwirkung der thierischen oder pflanzlichen Faser auf den gelösten Farbstoff geschehen. Bei den angebeizten Zeugen ist die Wirkung gewissermaßen eine doppelte, sofern erst die Faser mit einem Metalloxyde oder einem basischen Salze desselben durch mechanische Adhäsion verbunden wird, und auf diesem dann der Farbstoff sich niederschlägt. An Rothweinflecken auf weißem Tischzeuge kann man leicht einen innern dunkeln Kreis und um diesen einen helleren Saum unterscheiden. Die Fasern des Zeuges, mit denen der Wein zuerst in Berührung kam, nahmen den Farbstoff in sich auf, so daß eine minder gefärbte Flüssigkeit übrig blieb, welche in dem Zeuge weiter vordringend weniger färbend wirken konnte. Durch eine hinreichende Menge von Baumwoll- oder Leinenfaser kann ein gegebenes Quantum Rothwein oder eine andere gefärbte Flüssigkeit ebenso wie durch Kohle vollständig entfärbt werden. Eine Uebergangswirkung beobachtet man schon daran, daß, wenn man Zeug oder Papier mit einer solchen Flüssigkeit tränkt, kurze Zeit damit in Berührung läßt, und darauf abpreßt, der abgepreßte Theil der Flüssigkeit einen weit geringeren Färbungsgrad zeigt; durch öftere Wiederholung der Procedur erreicht man vollständige Entfärbung.

Hat die Kohle das ihrem Absorptionsvermögen entsprechende Quantum eines Stoffes aufgenommen, ist also das Maß ihrer Wirksamkeit erschöpft, so kann sie durch Zerstörung oder sonstige Entfernung der aufgenommenen Stoffe von Neuem wirksam gemacht, oder, wie man es in Bezug auf die in den Zuckerfabriken verwendete Knochenkohle nennt, wieder belebt werden. Dies geschieht mit so günstiger Wirkung, daß die Kohle ihre volle ursprüngliche Wirksamkeit wieder erlangt und nur einen Verlust von 4 bis 5 Procent erleidet. Zu ihrer Wiederbelebung wird die Knochenkohle den aufeinanderfolgenden Operationen des Säuerns zum Zwecke der Entfernung des Kalküberschusses, des Gährens oder Faulens, um die aufgenommenen organischen Stoffe durch Gährung löslich zu machen, des Auswaschens und endlich des Glühens unterworfen.

Eine Kohlensorte kann gegen gewisse Stoffe ein starkes Absorptionsvermögen besitzen, während sie gegen andere sich verhältnißmäßig weit weniger wirksam erweist, vielmehr darin von einer Kohle, welche jene nur schwach absorbirt, übertroffen wird. Dies ist z. B. der Fall bei der Knochenkohle gegenüber der Holzkohle, wenn wir beide in ihrem Verhalten zu gefärbten Zuckerlösungen und zu fuseligem Branntwein vergleichen. Holzkohle ist ein überwiegend besseres Entfuselungsmittel als Knochenkohle, diese übertrifft aber jene bei weitem in dem Vermögen, einer Zuckerlösung Kalk und färbende Verunreinigungen zu entziehen. Da die besprochene Wirkung der Kohle gegen Flüssigkeitsgemische auf der ungleichen Anziehungskraft zu den verschiedenen Bestandtheilen des Ge-

misches beruht, so kann es bei Auflösungen fester Stoffe in Flüssigkeiten für die Größe des Effects nicht gleichgültig sein, in welcher Flüssigkeit der zu absorbirende Stoff gelöst ist. Manche Alkaloïde z. B. werden aus wässeriger Lösung durch Kohle gefällt, aus weingeistiger nicht oder nur sehr unvollständig; daher kann man der mit der wässerigen Lösung in Berührung gewesenen Kohle das Alkaloïd durch Alkohol wieder entziehen. Hierauf begründet sich ein bewährtes Verfahren, Strychnin in wässerigen Flüssigkeitsgemischen nachzuweisen und rein abzuscheiden, indem man die Flüssigkeit mit einer recht wirksamen Kohle schüttelt, die Kohle mit Wasser auswäscht, trocknet und darauf mit Alkohol extrahirt.

Die Art der Anwendung der Kohle ist entweder die, daß man mit dem Pulver derselben die zu reinigende Flüssigkeit schüttelt, oder daß man die Flüssigkeit durch cylindrische Behälter, welche mit gekörnter Kohle gefüllt sind, langsam fließen läßt; die Kohle dient in letzterem Falle zugleich als Filter. Die Wirksamkeit dieser durch Dumont in die Zuckerfabrikation eingeführten und nach ihm benannten Kohlenfilter ist leicht begreiflich, wenn man erwägt, daß die Zuckerlösung, indem sie durch ein solches mit 3 Kubikfuß Knochenkohle gefülltes Filter hindurchläuft, eine Oberfläche passirt, welche sich zu 100000 Quadratfuß berechnet.

Zu den der Kohle ähnlich wirkenden Stoffen, welche das agronomische Interesse besonders in Anspruch nehmen, gehören die humusartigen und die sonstigen feinerdigen Gemengtheile des Bodens. Beim Thon, als dem vorzüglichen Repräsentanten der durch feinste mechanische Zertheilung ausgezeichneten Bodenbestandtheile, wird dieser wichtige Gegenstand weiter ausgeführt werden.

§. 81. Die aus gasförmigen organischen Verbindungen durch höhere Temperatur abgeschiedene Kohle kann in ihrem äußern Habitus und sonstigen Eigenschaften sehr verschieden sein, je nach den besonderen Umständen, welche bei ihrer Abscheidung obwalten. Als Repräsentanten solcher Verschiedenheiten stehen sich gegenüber der Ruß und die sogenannte Gaskohle, jener durch äußerst feine staubartige Zertheilung, diese durch Dichtheit und Härte ausgezeichnet.

Der Ofen- und Schornsteinruß ist ein inniges Gemenge von Kohle, welche das die schwarze Farbe hauptsächlich Bedingende darin ist, mit allerlei unverbrannten oder unvollkommen verbrannten Produkten der trockenen Destillation des Brennmaterials. So lange diese Stoffe noch mit Luft gemengt von dieser fortgeführt werden, erscheinen sie als Rauch. Ruß nennen wir sie, sofern sie sich an den Wandungen der Rauchkanäle abgesetzt haben. Unter diesen Stoffen, die meistentheils organische Verbindungen sind, ist agronomisch am wichtigsten das Ammoniak, da hauptsächlich von diesem sich der Düngungswerth des Rußes herleitet. Seine Menge ist nach dem Stickstoffgehalte des Brennmaterials sehr verschieden; am geringsten daher von Holz- und Braunkohlenfeuerung, am größten in der Regel von Torffeuern, demnächst von Steinkohlen. Da Ruß selten in erheblichen Quantitäten für Düngungszwecke zu Gebote steht, so verwendet man ihn am besten so, daß er zugleich einen

verwandten Zweck mit erfüllt, nämlich als Desinficirungsmittel für menschliche Excremente, in welcher Beziehung er überraschend gute Dienste leistet. — Die ätherischen Oele und diesen in der Zusammensetzung nahestehenden, nämlich durch großen Kohlenstoff- und geringen oder fehlenden Sauerstoffgehalt ausgezeichneten organischen Verbindungen bedürfen, um vollständig zu verbrennen, eines reichlichen Luftzutritts; ist derselbe unvollkommen, so unterliegt nur der Wasserstoff der Oxydation und die Kohle wird, wie wir dies an allen blackenden Flammen sehen, abgeschieden. Hierauf beruht die Kienrußfabrikation, indem man kieniges Holz, Kienbrände, welche beim Theerschwelen übrig bleiben, Abfälle von Harzgemischen, Theer und andere dergleichen Stoffe auf einem niedrigen Herdraume bei gehemmtem Luftzutritte verbrennt, den Rauch durch einen langen liegenden Kanal in eine Kammer leitet, deren Decke aus einer Kappe von Sackleinewand oder lockerem Flanell besteht, um den Ruß zurückzuhalten, während die vom Herde kommende Luft durch die poröse Decke hindurchgeht. Der feine Ruß setzt sich in der Kammer, besonders an der Kappe ab, der gröbere schon vor der Kammer. Auch bedient man sich einer Reihe durch eiserne Röhren mit einander in Verbindung gesetzter horizontal gelagerter weiter Säcke, in denen der Ruß sich nach der Feinheit sortirt absetzt. Der frisch bereitete Ruß ist, wie alle brennbaren Körper in ihrem höchst feinvertheilten Zustande, pyrophorisch, d. h. geneigt, schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Luftzutritt sich zu entzünden; es dürfen daher, damit er nicht zu rasch mit der Luft in Berührung kommt, die Kammern nicht zu früh geöffnet werden. Der Kienruß dient hauptsächlich als schwarzes Farbematerial. Um ihn zur Bereitung von Buchdruckerfirniß und für die feinere Malerei verwendbar zu machen, muß er von den ihn verunreinigenden harzigen und bituminösen Stoffen befreit werden, was durch Ausglühen geschieht. Die so gereinigte Rußschwärze wird theils mit Wasser, theils mit Leinöl angerieben, um sie als Farbe zu verwenden. Auch die chinesische Tusche ist ähnlichen Ursprungs wie der Kienruß; die feinste wird aus dem Ruß, den man durch Verbrennen des Sesamöles (von Sesamum orientale) oder des Oeles von Bignonia tomentosa erhält, bereitet, indem man demselben, um ihn zu binden und um ihm Consistenz zu geben, den Saft der Rinde eines Baumes und thierischen Leim zusetzt, auch wohl Kampfer und Moschus und den Saft von Carthamus tinctorius, um der Tusche Glanz zu geben.

Begegnen die aus organischen Stoffen durch trockene Destillation sich bildenden Zersetzungsprodukte, z. B. die aus erhitzten Steinkohlen entweichenden Theerdämpfe, in dem umgebenden, von der äußeren Luft abgeschlossenen Raume der Temperatur der Weißglühhitze, wie dies in den Gasretorten und in den Coaksöfen der Fall ist, so erleiden sie eine mit reichlicher Abscheidung von Kohle verbundene weitere Zersetzung. Diese Kohle setzt sich aber nicht rußförmig ab, sondern als zusammengesinterte dichte graphitartige Masse, welche die härteste Form der graphitischen Kohle repräsentirt, so daß sie am Stahl Funken giebt und Glas ritzt. Eine Probe solcher unmittelbar an der Wand einer Glasretorte abge-

nommenen, also der stärksten Hitze ausgesetzt gewesenen Kohle zeigte das spec. Gewicht 2,356 und war vollkommen wasserstofffrei, war aber durch Eisen und Schwefel verunreinigt.

Beziehungen des Kohlenstoffs zu den organischen Naturreichen.

§. 82. Unter den Elementen, aus denen der lebende Pflanzen- und Thierkörper sich aufbaut, ist der Kohlenstoff unstreitig das wichtigste; in den die verbrennliche Substanz desselben ausmachenden organischen Verbindungen wird er wenigstens als der wesentlichste und charakteristischste Bestandtheil angesehen, so daß, wenn überhaupt ein rein chemischer Unterschied zwischen den organischen, d. h. dem lebenden Organismus eigenthümlich angehörigen oder diesen im chemischen Charakter ähnlichen, und den unorganischen Verbindungen gemacht wird, jene im weitesten Sinne des Wortes als „Kohlenstoffverbindungen" definirt werden können, da der Kohlenstoff der einzige von den Elementarbestandtheilen aller organischen Stoffe ist, welcher durch kein anderes Element vertreten werden kann, ohne daß die Verbindung einen wesentlich anderen Charakter annimmt.

Die lebende Pflanze ist der Herd der Erzeugung organischer Substanz. Wir haben zu untersuchen, wie viel Kohlenstoff sie dazu bedarf, woher sie denselben entnimmt, und wie bei dem Vegetationsprocesse die kohlenstoffhaltigen Verbindungen erzeugt und umgestaltet werden. Die Antwort auf die erste dieser Fragen würde sich einfach aus der elementaren Zusammensetzung des fertigen Pflanzenkörpers ergeben, wenn man voraussetzen dürfte, daß während des Wachsthums der Pflanze ihr nur gerade so viel assimilirbare Kohlenstoffverbindungen zugeführt zu werden brauchen, als sie wirklich assimilirt, und daß sie dieselben in sich aufspeichert, ohne fortwährend einen Theil ihres Kohlenstoffs nach außen wieder abzugeben. Zutreffend ist diese Voraussetzung gewiß nicht, wie sich schon ergiebt aus dem Absterben, Abfallen und Abgestoßenwerden einzelner Organe, aus der durch den Geruch sich verrathenden Verdampfung flüchtiger organischer Stoffe und den beim Sauerstoff bereits besprochenen Wirkungen der die lebende Pflanze periodisch afficirenden Oxydationsprocesse; es fehlt uns aber darüber noch die genauere Controle, und wir können nur soviel im Allgemeinen darüber aussagen, daß in der Pflanze die den Kohlenstoff assimilirende Thätigkeit die denselben consumirende weit übertrifft, und in dieser Beziehung das pflanzliche Leben einen Gegensatz zum thierischen darbietet.

Den Kohlenstoffgehalt der trockenen Substanz des Pflanzenkörpers können wir ungefähr zu 40 bis 50 Gewichtsprocenten annehmen. Wenn nun im gemäßigten Klima und bei mittlerer Bodenbeschaffenheit der jährliche Ernteertrag an trockener Substanz (ober- und unterirdische Theile zusammengerechnet) von verschiedenen Culturgewächsen im großen Durchschnitt zu $^1/_2$ Kgr. pro Quadratmeter veranschlagt werden darf, so berechnet sich die Menge von Kohlenstoff, welche auf derselben Fläche

durch lebende Pflanzen assimilirt wird, zu 200 bis 250 Gramm. Die 1 Quadratmeter Bodenfläche in Anspruch nehmenden Pflanzen verlangen daher während einer Vegetationsperiode eine mindestens jene Kohlenstoffmenge repräsentirende, vielleicht die doppelte oder noch größere, Quantität kohlenstoffhaltiger Nahrung.

Die hauptsächlichste und vielleicht einzigste Quelle, aus welcher die Pflanzen ihren Kohlenstoff entnehmen, ist die atmosphärische Luft durch ihren Gehalt an Kohlensäure. Beträgt dieser auch nur $^1/_2$ Promille dem Gewichte nach (5 Kohlensäure in 10000 Gewichtstheilen Luft), so ist dies doch, wie man aus einer einfachen Betrachtung ersieht, vollkommen genügend, um den Pflanzen die zu ihrer Ernährung erforderliche Quantität kohlenstoffhaltigen Materials durch die Blätter und Wurzeln zuzuführen. Alle andern Quellen des Kohlenstoffs außer der atmosphärischen Luft würden bei Weitem nicht ausreichend sein, die jährliche Vermehrung der organischen Substanz auf der Erde zu decken. Sollte die Luft allein als kohlenstofflieferude Quelle dienen, so würden zu den 200 bis 250 Gramm Kohlenstoff, welche jährlich auf 1 Quadratmeter Bodenfläche assimilirt werden, gegen 2 Millionen Gramm atmosphärischer Luft den nöthigen Beitrag an Kohlensäure liefern. Es entsprechen nämlich 12 Gewichtstheilen Kohlenstoff 44 Kohlensäure, also 250 Gramm Kohlenstoff $916^2/_3$ Gramm Kohlensäure; nehmen wir nur den durchschnittlichen Gehalt der atmosphärischen Luft an Kohlensäure zu $^1/_2$ Promille, so berechnen sich 1833333 Gramm als diejenige Gewichtsmenge Luft, in welcher 250 Gramm Kohlenstoff in Kohlensäureform enthalten sind. Dem Volumen nach beträgt dies ungefähr $^1/_2$ Million Liter = 1500 Kubikmeter Luft von + 15° C. und bei mittlerem Barometerstande. Es brauchen also nur 1500 Kubikmeter atmosphärischer Luft während einer ganzen Vegetationsperiode, oder wenn diese nur zu 100 Tagen angenommen ist, für jeden Tag 15, für jede Stunde 0,625 Kubikmeter, in das Bereich der Nahrung aufnehmenden Organe der auf 1 Quadratmeter wachsenden Pflanzen zu gelangen, um diesem die zu ihrer Ernährung ausreichende Kohlenstoffmenge in Form von Kohlensäure darzubieten. Daß selbst bei nur schwach bewegter Luft in derselben Zeit eine noch vielmal größere Menge die Blattoberfläche und den Boden berühren müsse, ist leicht begreiflich. Wie schnell aber die Absorption der Kohlensäure aus der Luft durch lebende Pflanzen am Tage vor sich geht, läßt sich erkennen, indem man mittelst eines Aspirators atmosphärische Luft durch ein Glasgefäß hindurchzieht, in welchem sich Blätter befinden, und den Kohlensäuregehalt der aus dem Gefäße heraustretenden Luft mit demjenigen der freien Luft vergleicht. Nach einem Versuche von Bousſingault, welchen derselbe mit einer in einen Glasballon von 15 Liter Inhalt eingebrachten Weinrebe anstellte, gab die durch den Ballon hindurchgeleitete Luft $^3/_4$ ihres Kohlensäuregehalts an die Blätter ab. Aus der großen Menge von Kohlensäure, welche wir im Innern der Pflanze selbst am Tage antreffen, geht hervor, daß der Vorrath immer größer sei, als dem wirklich stattfindenden Consum entspricht; es ist daher nicht anzunehmen, die aus der Luft geschöpften Mengen jenes

Gases müßten noch durch einen aus einer andern Quelle kommenden Zuschuß ergänzt werden, um einem gesteigerten Ernährungsbedürfnisse zu genügen. Wenn ein solches Plus von Kohlensäure zu demjenigen, welches die atmosphärische Luft darbietet, etwa die aus der Verwesung der humosen Bodenbestandtheile hervorgehende, oder bei künstlichen Vegetationsversuchen diejenige Kohlensäure, womit das zum Begießen dienende Wasser geschwängert war, sich von günstigem Einfluß auf das Pflanzenwachsthum erwiesen hat, so ist dieses Resultat aus anderweitigen mehr indirecten Wirkungen, als aus einer Ergänzung des den Kohlenstoff liefernden Nahrungsmaterials zu erklären.

Was den Beitrag betrifft, welchen vielleicht die organischen Reste des Bodens und Düngers (der Humus) zur Erzeugung der kohlenstoffhaltigen Verbindungen liefern, so kann nach unserer bisherigen Kenntniß von der assimilirenden Thätigkeit der Pflanzen dieser wohl nur von der bei seiner Zersetzung entstehenden Kohlensäure geleistet werden. Es ist wohl kaum nöthig, zu bemerken, daß das hier Gesagte nur von den chlorophyllhaltigen Pflanzen gilt, welche allein die Fähigkeit besitzen, unter Einfluß des Lichtes die Kohlensäure zu assimiliren, d. h. unter Abscheidung von Sauerstoff die Kohlensäure in organische Verbindungen überzuführen. Eine solche Thätigkeit geht allen nichtgrünen Pflanzen (Schmarotzern) ab; diese nehmen die zu ihrem Wachsthum nöthigen organischen Verbindungen schon als solche aus den Pflanzen auf, auf denen sie wachsen. Ohne nähere Kenntniß der organischen Chemie können wir übrigens auf diese Verhältnisse nicht eingehen.

Freier Kohlenstoff kommt nur ausnahmsweise als hervortretender Gemengtheil des Bodens in Betracht, wie etwa bei Bodenmeliorationen, welche durch Hülfe von Feuer bewerkstelligt sind. Eine düngende Wirkung kann der Kohle auf keinen Fall zugeschrieben werden, weil sie unlöslich ist, und wenn eine solche von ihr gerühmt wird, so ist es meistens den sie begleitenden und je nach der Art des Darstellungsmaterials verschiedenen Materialien zuzuschreiben. Besonders zeichnet sich der Ruß von Oefen und Schornsteinen aus, der, besonders wenn er von Steinkohle und stickstoffhaltigem Torfe herrührte, ziemliche Mengen von Ammoniakverbindungen enthalten kann. Auch der Gehalt an Aschenbestandtheilen kann die düngende Wirkung des Rußes vermehren. — Größer als ihr directer Düngungswerth dagegen ist oft ihre indirect düngende Wirkung, besonders in der Gärtnerei und der Topfcultur. Bei der letzteren besonders ist wohl ihr Absorptionsvermögen und ihr zerstörender Einfluß auf Fäulnißfermente von Vortheil. Die durch Düngung mit Ruß u. s. w. bedingte dunklere Färbung eines Bodens hat eine stärkere Erwärmung desselben zur Folge, und kann aus diesem Grunde oft von vortheilhafter Wirkung sein.

Unter den nützlichen Verwendungen der Kohle für landwirthschaftliche Zwecke ist noch die vielfach erprobte Conservirung der Keimfähigkeit von Sämereien, welche zwischen Kohlenpulver aufbewahrt werden, zu erwähnen.

§. 83. Der Ernährungsvorgang im Thierkörper steht nach

gewiſſen Beziehungen zu demjenigen der Pflanze im fundamentalen Gegenſatze. Während die Pflanze ſich die verbrennliche organiſche Subſtanz ihres Organismus aus Kohlenſäure, Waſſer, Ammoniak ꝛc., alſo aus unorganiſchen Verbindungen aufbaut, von welchen die Kohlenſäure und das Waſſer einer Abſcheidung von Sauerſtoff bedürfen, um aſſimilirt zu werden, verlangt der thieriſche Körper Nahrungsmaterialien von ähnlicher Zuſammenſetzung, wie ſeine eigenen näheren Beſtandtheile, derjenige der Omnivoren und noch mehr der Pflanzenfreſſer bedarf außerdem noch anderer organiſcher Stoffe, welche den Lebensproceß unterſtützen, indem ſie ebenſo wie die in beſtändiger Umſetzung begriffenen Beſtandtheile der Organe und der Säftemaſſe einem Oxydationsproceſſe unterliegen. Die letzten Produkte dieſes Oxydationsproceſſes, Kohlenſäure und Waſſer, befinden ſich neben Produkten minder vollkommener Oxydation und Zerſetzung unter den Secreten und Excreten des Thierkörpers. Ueber jeden einzelnen Elementarbeſtandtheil der Nahrung hat man verſucht genaue Controle zu führen, in welcher Menge und chemiſcher Verbindungsform er in den Körper aufgenommen wird, wie der Organismus ihn aſſimilirt und wie er nach Qualität und Quantität wieder ausgeſondert wird. Aufgabe der Thierchemie und thieriſchen Phyſiologie iſt es, hierüber nicht nur im Allgemeinen, ſondern auch ſpeciell für jede Thierſpecies und für jede beſondere Art der Fütterung und Lebensweiſe derſelben genauere Belehrung zu geben. Nach den auf den menſchlichen Körper bezüglichen Unterſuchungen Barral's betrug bei einem Manne von 29 Jahren die Geſammtmenge der täglichen feſten und flüſſigen Nahrung 2755 Gramm (worin 25,19 Procent feſte Subſtanz), der aus der Luft conſumirte Sauerſtoff 1061,5 Gramm, das durch Haut und Lungen abgedunſtete Waſſer 1287,5, die aus dem Körper ausgeſchiedene Kohlenſäure 1230,9, die feſten und flüſſigen Excrete 1265, anderweitige Verluſte 32,8 Gramm. Von 100 Gramm aufgenommenen Kohlenſtoffs gingen 91,59 Gramm in die Ausathmungsluft und ſonſtigen Perſpirationsprodukte, 4,58 in den Harn und 3,83 Gramm in die Fäces über. Binnen 24 Stunden unterlagen im Körper deſſelben Mannes durchſchnittlich 289 Gramm Kohlenſtoff der Oxydation. Auf je 1000 Gramm Körpergewicht beträgt beim Menſchen der Kohlenſtoffverbrauch in 24 Stunden gegen 3 Gramm, bei einer Taube das 9fache, bei kaltblütigen Thieren geht er dagegen nach Maßgabe der verminderten Reſpirationsthätigkeit auf ein weit geringeres Maß herab. Daß die für jedes Thier gefundenen Zahlenwerthe nur annähernd ein gewiſſes mittleres Verhältniß ausdrücken können, iſt leicht begreiflich, da Alter, Individualität, Lebensweiſe, Temperatur der Umgebung und andere Umſtände die Reichlichkeit des Stoffumſatzes im Körper überhaupt, alſo auch insbeſondere die Größe des Kohlenſtoffverbrauchs bedingen. — Bei einem Pferde ermittelte Bouſſingault das ſtatiſche Verhältniß der Elementarbeſtandtheile der täglichen Nahrung und der Excrete; die von ihm gefundenen Zahlen (Grammengewichte) ſind in folgender Tabelle zuſammengeſtellt:

Bestandtheile	Gesammtgewicht der Nahrungsbestandtheile	Fäces	Harn	Perspirationsmasse (Lungen- und Hautabsonderung)
Wasser . .	17364,7	10725,0	1028,0	5611,7
Kohlenstoff .	3938,0	1364,4	108,7	2465,6
Wasserstoff .	446,5	179,8	11,5	255,2
Sauerstoff .	3209,2	1328,9	34,1	1846,1
Stickstoff .	139,4	77,6	37,8	24,0
Asche . .	672,2	574,6	109,9	12,3
Summe	25770,0 Gr.	14250,3 G.	1330,3 G.	10189,7 G.

Wie hiernach je 100 Theile der einzelnen Elementarbestandtheile der vom Pferde aufgenommenen Nahrung sich auf die Ausscheidung vertheilen, ist aus nachstehender Tabelle zu übersehen:

Bestandtheile	Fäces	Harn	Perspiration
Wasser	61,8	5,9	32,3
Kohlenstoff . . .	34,6	2,8	62,7
Wasserstoff . . .	40,3	2,5	57,2
Stickstoff	55,7	27,1	17,2
Sauerstoff . . .	41,4	1,0	57,6
Asche	85,5	16,2	—
Nahrung überhaupt	55,3	5,2	39,5

Bei einer melkenden Kuh erhielt Bouſſingault folgende Zahlenresultate (in Grammen):

Bestandtheile	Gesammtgewicht der Nahrungsbestandtheile	Milch	Fäces	Harn	Perspiration
Wasser . .	71965,0	7388,4	24413,0	7239,2	32924,4
Kohlenstoff .	4813,4	628,2	1712,0	261,4	2211,8
Wasserstoff .	595,5	99,0	208,0	25,0	263,5
Sauerstoff .	4034,6	321,0	1508,0	253,7	1951,9
Stickstoff . .	201,5	46,0	92,0	36,5	27,0
Asche . . .	890,0	56,4	480,0	384,2	30,6
Summe	82500 Gr.	8539 Gr.	28413 Gr.	8200 Gr.	37348 Gr.

Je 100 Theile der einzelnen Elementarbestandtheile der von der Kuh aufgenommenen Nahrung vertheilen sich also in nachstehendem Zahlenverhältniß auf die Ausscheidungen:

Bestandtheile	Milch	Fäces	Harn	Perspiration
Wasser	10,2	34,0	10,0	45,8
Kohlenstoff . . .	13,0	25,8	5,4	54,2
Wasserstoff . . .	16,6	34,9	4,2	55,7
Stickstoff	22,8	45,6	18,1	13,5
Sauerstoff . . .	7,9	37,4	6,3	48,5
Asche	6,1	53,9	43,1	3,1
Nahrung überhaupt	10,3	34,3	9,9	45,4

Das statische Verhältniß der Elementarbestandtheile in der Nahrung und den Excreten bei einem Hammel wurde durch Jörgensen festgestellt; die Versuchsresultate sind in folgenden Zahlen (Grammen) ausgedrückt:

Bestandtheile	Nahrung	Fäces	Harn	Perspiration
Wasser	1395,9	559,7	612,5	223,7
Kohlenstoff . . .	355,3	181,3	20,4	153,6
Wasserstoff . . .	39,1	21,8	2,5	14,8
Stickstoff	14,5	7,0	6,2	1,3
Sauerstoff . . .	303,9	146,7	13,1	144,1
Asche*)	56,1	55,2	22,0	?
Summe	2164,8 Gr.	971,7 Gr.	676,7 Gr.	537,5 Gr.

Je 100 Theile der einzelnen Elementarbestandtheile der von dem Hammel aufgenommenen Nahrung vertheilen sich also nach folgendem Zahlenverhältniß auf die Ausscheidungen:

Bestandtheile	Fäces	Harn	Perspiration
Wasser	40,09	43,95	15,96
Kohlenstoff	51,02	5,74	43,24
Wasserstoff	55,75	6,39	37,85
Stickstoff	48,27	42,76	8,97
Sauerstoff	48,27	4,31	47,42
Asche	?	?	?
Nahrung überhaupt .	44,84	31,26	23,90

Nach Bouſſingault's Versuchen an einem 120 Pfund schweren Schweine ist das statische Verhältniß der Elementarbestandtheile der Nahrung zu den Aussonderungen folgendes:

*) Daß die Asche in Fäces und Harn mehr beträgt, als in der Nahrung, erklärt sich aus der sorgfältigeren Reinigung vom Staube, welche mit dem zur Analyse bestimmten Theile der Nahrung als mit dem wirklichen Futter vorgenommen ist.

Bestandtheile	Nahrung	Fäces	Harn	Perspiration
Wasser . . .	5288	1092	2987	1209
Kohlenstoff . .	742,3	57,4	7,6	677,3
Wasserstoff . .	97,8	8,1	1,0	88,7
Stickstoff . . .	25,3	9,2	6,9	9,2
Sauerstoff . .	754,1	48,9	16,3	688,9
Asche	92,5	84,4	31,2	?
Summe	7000 Gr.	1300 Gr.	3050 Gr.	2693,1 Gr.

Je 100 Theile der einzelnen Elementarbestandtheile der von dem Schweine aufgenommenen Nahrung vertheilen sich also auf die Ausscheidungen nach folgendem Zahlenverhältniß:

Bestandtheile	Fäces	Harn	Perspiration
Wasser	20,65	56,48	22,87
Kohlenstoff	7,73	1,02	91,25
Wasserstoff	8,28	1,02	90,70
Stickstoff	36,36	27,27	42,37
Sauerstoff	6,48	2,16	91,36
Asche	?	?	?
Nahrung überhaupt .	18,57	43,57	37,86

Aus obigen Zusammenstellungen ist ersichtlich, daß ein großer Theil des Kohlenstoffs aus der Nahrung der Thiere, und von den in die Blutcirculation gelangten organischen Verbindungen fast sämmtlicher Kohlenstoff der Oxydation unterliegt, durch welche er zu Kohlensäure wird und als solcher in die Perspirationsmasse übergeht, also hauptsächlich durch die Lungen ausgeschieden wird. Wenn bei den auf die statischen Verhältnisse bei der Ernährung des Schweines bezüglichen Versuchen ein verhältnißmäßig so kleiner Theil des Kohlenstoffs in die Fäces, dagegen über 91 Procent in die Perspirationsprodukte übergegangen ist, so erklärt sich dies aus der Beschaffenheit des bei dem Versuche angewandten Futters, nämlich Kartoffeln, welche viel weniger unverdauliche Substanz enthalten, als Heu und überhaupt das den andern Versuchsthieren verabreichte an unverdaulicher Pflanzenfaser reiche Futter.

Verbindungen des Kohlenstoffs.

§. 84. Der Kohlenstoff bildet eine sehr große Menge von Verbindungen, von denen aber nur einige wenige zu den unorganischen gerechnet werden. Daß überhaupt nicht alle Verbindungen dieses Ele-

REESE LIBRARY UNIVERSITY CALIFORNIA

mentes in der organischen Chemie abgehandelt werden, hat seinen Grund hauptsächlich darin, daß einige, besonders die Kohlensäure, mit zu den verbreitetsten Verbindungen im Mineralreiche gehören, und daß wir ihre Kenntniß zum vollständigen Studium der unorganischen Körper nicht entbehren können.

Der Kohlenstoff ist in seinen Verbindungen vierwerthig. Ueber die Eigenschaft der Kohlenstoffatome, sich gegenseitig zu verketten, und so scheinbar ungesättigte Verbindungen zu bilden, wird in der organischen Chemie ausführlicher die Rede sein.

Während die Kohle nur im feinvertheilten Zustande und in der amorphen Modification schon bei gewöhnlicher Temperatur Neigung zeigt, sich mit Sauerstoff zu verbinden, steigert sich mit zunehmender Temperatur ihre Verwandtschaftskraft zum Sauerstoff bis zu dem Grade, daß sie sich in der Weißglühhitze desselben selbst aus den Oxyden des Phosphors, des Kaliums und Natriums bemächtigt, wodurch sie zu einem wichtigen Hülfsmittel wird, diese Stoffe darzustellen. Bei den gewöhnlichen metallurgischen Operationen dient sie nicht nur als Brennmaterial, welches den zu der Abscheidung der Metalle aus ihrem Erze erforderlichen Hitzegrad liefert, sondern auch als Reductionsmittel, sofern nämlich das zu verschmelzende Erz ein Metalloxyd ist und die Kohle diesem den Sauerstoff entzieht. Je nachdem hierbei das Oxyd oder die Kohle im Ueberschuß vorhanden ist, bildet sich Kohlensäure oder Kohlenoxyd. Auf den Umstand, daß Kohle sowohl frei als mit andern Elementen verbunden, beim Erhitzen mit Sauerstoffgas, ebenso mit überschüssigem Metalloxyde zu Kohlensäure verbrennt, gründen sich die Mittel zu ihrer quantitativen Bestimmung, insbesondere bei der organischen Elementaranalyse.

Die Kohlensäure.

CO_2.

§. 85. Die Formel CO_2 ist diejenige für das uns allein bekannte Anhydrit der Kohlensäure. Die Verbindung $CO_3H_2 = CO(OH)_2$ ist nicht darstellbar, da sie sich im Momente des Freiwerdens sofort in Kohlensäure-Anhydrit und Wasser spaltet.

Das Geschichtliche unserer Kenntniß von der Kohlensäure ist bereits größtentheils beim Kohlenstoff erwähnt. So sehr auch von den ältesten Zeiten her Erscheinungen in der Natur und bei künstlich geleiteten chemischen Processen bekannt waren, welche geeignet hätten erscheinen können, die Aufmerksamkeit auf die Kohlensäure als einen besonderen Stoff zu lenken, so wurde sie doch erst zu Anfang des 17. Jahrhunderts von van Helmont bestimmter als ein von anderer Luft durch seine erstickenden Eigenschaften verschiedener in der Natur vorkommender, beim Brennen von Kohlen und bei der Gährung sich bildender, aus kalkigen und alkalischen Substanzen durch Säuren ausgeschiedener ꝛc. gasförmiger Körper erkannt. Die ersten gründlicheren Untersuchungen über ihre Eigenschaften

stellte in der Mitte des 18. Jahrhunderts Black an; er constatirte namentlich die Identität der in den Sauerbrunnen enthaltenen, aus kohlensauren Alkalien durch Säuren sich entbindenden, bei der Gährung, bei der Verbrennung von Kohle, beim Athmen sich bildenden Luft, zeigte, daß dieselbe von Alkalien gebunden werden könne, dieselben in gewissem Grade neutralisirend, und benannte sie danach fixe Luft. Weitere Belehrung über das Vorkommen der Kohlensäure in der Atmosphäre und ihre sauren Eigenschaften gab Bergmann (1774); er nannte sie Luftsäure. Unter den Benennungen, welche sie vorübergehend führte, sind: Kalkgas oder Kreidesäure und mephitische Luft, letztere Benennung gleichen etymologischen Ursprungs wie die Mofetten, d. i. erstickende (kohlensäurehaltige) Ausdünstungen in der Nähe von Vulkanen; das Wort diente jedoch auch zur Bezeichnung des Stickstoffgases. Der unmittelbar nach der Entdeckung des Sauerstoffs von Lavoisier (1775) geführte Nachweis, daß Kohlensäure das Produkt der Verbindung von Kohle mit dem zum Athmen nöthigen Bestandtheile der Atmosphäre sei, vindicirte ihr zugleich den ihr noch gegenwärtig zukommenden Namen. Aller Zweifel an dem Kohlenstoffgehalte der Kohlensäure wurde beseitigt, als Tennant (1791) die Abscheidung von schwarzer Kohle aus kohlensaurem Calcium dadurch bewirkte, daß er über letzteres, welches sich in einem stark glühenden Rohre befand, Phosphordampf leitete. Von den wichtigen Entdeckungen, welche sich auf die Bedeutung der Kohlensäure für die Pflanzenernährung beziehen, ist schon früher die Rede gewesen.

Das Vorkommen der Kohlensäure in der Natur ist schon wegen ihrer Beziehung zur lebenden Pflanze für den Agriculturchemiker ein Gegenstand des größten Interesses, dem wir daher hier eine eingehende Betrachtung widmen müssen. Im freien Zustande macht sie einen nie und nirgends fehlenden Bestandtheil der Atmosphäre und aller Gasgemische aus, welche sich im Boden, in den größeren und kleineren Hohlräumen der Gebirgsarten, im pflanzlichen und thierischen Organismus befinden; aufgelöst befindet sie sich in allen natürlichen Gewässern, in den Pflanzensäften und in thierischen Flüssigkeiten. Mit verschiedenen Metallen verbunden gehört sie zu den einen großen Theil der festen Erdrinde bildenden Substanzen. Einzelne dieser Kohlensäureverbindungen, besonders das Calciumsalz, finden sich aufgelöst im Meerwasser, in Mineral-, Quell-, Fluß- ꝛc. Wässern; dieselbe Verbindung betheiligt sich an manchen wichtigen organischen Gebilden des Thierkörpers (Knochen, Eischalen, Conchyliengehäusen ꝛc.) und findet sich vielfach in Pflanzenzellen abgelagert, auch wohl die Oberfläche von Wasserpflanzen (Chara-Arten) incrustirend.

Was zunächst speciell das Vorhandensein von Kohlensäure in der Atmosphäre betrifft, so wurde es, wie schon oben bemerkt, zuerst 1774 von dem schwedischen Chemiker Bergmann nachgewiesen. Alle Körper, welche geneigt sind, sich mit Kohlensäure zu verbinden, nehmen dieselbe aus der Luft alsbald auf, und sättigen sich nach und nach damit: Aetzkali und Aetznatron sind in einiger Zeit in doppelt kohlensaures Salz verwandelt; bei Kalk und Baryt macht sich diese Umwandlung sofort

dem Auge bemerklich, wenn sie als wässerige Lösungen der Luft ausgesetzt werden: Kalkwasser und Barytwasser überziehen sich an der Luft rasch mit einer Haut der kohlensauren Verbindung. Das quantitative Verhältniß des Kohlensäuregehaltes ist vermöge der im Allgemeinen nur geringen absoluten Menge derselben und der mannigfaltigen local und zeitlich variirenden Ursachen ihrer Vermehrung oder Verminderung ein ziemlich schwankendes. Die ersten genaueren Ermittelungen darüber wurden 1809 bis 1816, darauf 1827 bis 29 von Th. de Saussure angestellt, und umfaßten eine große vergleichende Versuchsreihe über das Schwanken des Kohlensäuregehaltes an derselben Stelle nach dem Wechsel der Witterung, Windesrichtung, Tag- und Jahreszeit, und zu derselben Zeit an verschiedenen Orten und Boden-Niveaus, so in den Straßen von Genf, über dem Genfer See, auf einer $^3/_4$ Stunden von der Stadt entfernt belegenen trockenen und luftigen Wiese. Am Tage zeigte sich der Kohlensäuregehalt geringer als in der Nacht vermöge der Einwirkung der Vegetation, über feuchtem Boden, sofern er mehr zur Absorption der Kohlensäure geneigt ist, geringer als über trocknem, welcher die absorbirte Kohlensäure theilweise wieder an die Luft abgiebt. Die durchschnittliche Menge von Kohlensäure, welche de Saussure in 10000 Raumtheilen Luft fand, war 4,15 Vol.; das größte Quantum an einem und demselben Orte war 5,74, das geringste 3,15. Unter den neueren über diesen Gegenstand angestellten Untersuchungen sind besonders die von Schulze zu nennen, welche einen weit geringeren Gehalt als die Saussure'schen ergaben. Das Mittel dieser in Rostock vom 18. October 1868 bis zum 31. Juli 1871 angestellten Beobachtungen war, 2,9197 Vol. Kohlensäure in 10000 Vol. Luft. Das Maximum betrug 3,44 Vol., das Minimum 2,25 Vol. Henneberg fand in Weende in den Sommermonaten 1872 einen durchschnittlichen Gehalt von 3,2 Vol. Kohlensäure. Sowohl aus dem allgemeinen Diffusionsgesetze der Gase, wie aus der Wirkung der durch die Erwärmung des Bodens bedingten aufsteigenden Luftströmungen erklärt es sich, daß der Verlust der Kohlensäure, welchen die oberen Luftschichten durch wässerige Niederschläge erfahren, trotz ihres größeren specifischen Gewichtes immer wieder ausgeglichen wird. Auffallend ist es, daß die höheren Luftschichten sogar kohlensäurereicher sind, und der Kohlensäuregehalt im Allgemeinen mit der Höhe eher zu- als abzunehmen scheint. Dieses von dem jüngern Saussure nachgewiesene Verhältniß ist in neuerer Zeit von A. Schlagintweit bestätigt worden. Derselbe fand in den Umgebungen des Monte Rosa in einer Meereshöhe von 3162 bis 4224 Metern auf freien Erhebungen durchschnittlich 7,9, im Maximum selbst 9 bis 9,5 Vol. Kohlensäure in 10000 Vol. Luft; der Kohlensäuregehalt war im Allgemeinen am höchsten bei schönem heitern Wetter, und sank, wenn der Beobachtungsort von dichten, aus der Tiefe kommenden Wolkenmassen umgeben war, im Minimum auf 5,9 Vol. In Berlin (32,5 Meter Meereshöhe) hatte derselbe Beobachter 3,9 bis 4,5 gefunden. Das Mittel der im Winter 1856/57 von Gilm beobachteten Kohlensäuregehalte der Luft zu Insbruck betrug 4,15, zwischen 3,8 und 4,6 schwankend.

Ueber den Kohlensäuregehalt der Luft in Städten gegenüber demjenigen der Landluft, und innerhalb der Städte in bewohnten Räumen, desgleichen in Viehställen gegenüber der Straßenluft, liegen vielseitige Beobachtungen vor, welche zum Theil mit Rücksicht auf diätetische Fragen, das Gesundheitsbedürfniß der Menschen und der Hausthiere betreffend, angestellt sind. Besondere Verdienste in letzterer Beziehung hat sich Pettenkofer in München erworben. Die Luft eines 14 Fuß hohen stark bewohnten Raumes enthielt am Boden in 10000 Raumtheilen 21,4, an der Decke 26,6 Vol. Kohlensäure; in Zimmern, wo noch keine Belästigung durch die Luftbeschaffenheit zu spüren war, 5 bis 9 Vol.; in einem gedrängt vollen Auditorium bis zu 32, in einem Kneipzimmer zu München 49, in einem gefüllten Schulzimmer sogar 72 (also fast 20 mal so viel wie die freie Luft!). In Verbindung mit diesen Beobachtungen stellte Pettenkofer Versuche an über den Luftwechsel in geschlossenen Räumen, und wies nach, daß ein solcher nicht nur durch die Ritzen der Fenster und Thüren, sondern auch durch die gebrannten Steine und den Mörtel der Wände stattfindet. In einem Zimmer mit dicht schließenden Thüren und Fenstern, worin durch Verbrennen von Kohle der Kohlensäuregehalt auf 141 in 10,000 Vol. gesteigert war, betrug er nach einer Stunde nur noch 51, nach 2 Stunden 22, nach 3 Stunden 12. Bei den erwähnten größeren Kohlensäuremengen in der Luft bewohnter Räume liegt die Frage nahe: wie sich der Kohlensäuregehalt der Luft selbst bei längerem Aufenthalte in einem solchen Raume ohne Nachtheil für die Gesundheit steigern könne, und wie hiernach je nach der Zahl der Personen in einem Wohn- und Schlafzimmer, desgleichen des Viehes in einem Stalle, die nothwendige kubische Größe des Raumes zu bemessen sei? Die Ansichten darüber sind sehr verschieden; mag man aber auch nicht sowohl der Kohlensäureanhäufung selbst, als vielmehr anderen mit ihr zugleich durch den lebenden Organismus exhalirten Stoffen, für deren Menge die quantitativ leichter bestimmbare Kohlensäure ein Ausdruck sein kann, schädliche Wirkungen auf die Gesundheit beimessen, so führt es praktisch zu gleichem Resultate, wenn man als Norm annimmt, daß überall, wo in Räumen, welche zu dauerndem Aufenthalte dienen sollen, der Kohlensäuregehalt auf $^1/_{1000}$ des Luftvolums gestiegen ist, für bessere Ventilation gesorgt werden müsse. Pettenkofer verlangt als genügenden Luftwechsel für menschliche Wohnräume pro Stunde 60 Kubikmeter auf 1 Person.

Von den sonstigen Quellen einer reichlichen localen Vermehrung von Kohlensäure in der Luft erinnern wir uns nochmals der Verbrennungs-, Verwesungs-, Gährungs- und Fäulnißprocesse. Die durch Vorgänge letzterer Art gebildete Kohlensäure bedingt u. a. den beim Kohlenstoff bereits besprochenen, durch Boussingault genau untersuchten Kohlensäuregehalt der Luft innerhalb des Bodens. Wir denken dabei ferner an die so häufigen Unglücksfälle, welche durch reichliche Ansammlung von Kohlensäure in Cloaken, Brunnenschachten, Gährungsräumen, Kellerräumen (z. B. Eiskellern mit Umkleidung und Bedeckung feuchter Torfmassen, welche als schlechte Wärmeleiter dienen sollen) herbeigeführt werden, wenn Personen,

ohne die Luft eines solchen Raumes durch ein hineingehaltenes brennendes Licht sondirt zu haben, sich in denselben begeben. Eine solche Sondirung sollte niemals unterbleiben, und das Verlöschen des Lichtes zu Maßregeln der Entfernung der Luft mittelst Ventilation oder der Kohlensäurebindung durch Ammoniak oder andere alkalische Substanzen (etwa Staub von Kalkhydrat oder noch besser einem pulverförmigen Gemische von Kalkhydrat mit Glaubersalz) auffordern. In Braunkohlengruben sorgt man durch besondere Ventilationsschachte für genügende Erneuerung der Luft.

Zu den besonders reichen und in vielen Ländern der Erde vorkommenden Bildungsherden von Kohlensäure gehören diejenigen, welche mit thätigen oder erloschenen Vulkanen in Verbindung stehen. An einzelnen Orten sind die dem Boden entströmenden Quantitäten von Kohlensäure dieses Ursprungs sehr bedeutend. Die zahlreichen Gasausströmungen in der Eifel z. B. liefern nach einer ungefähren Schätzung 5 Millionen Kubikfuß oder 6000 Centner Kohlensäure, eine Menge, zu deren Erzeugung durch Verbrennung 12000 Kubikfuß Holz erforderlich sein würden. Kann das ausströmende Gas nicht sofort frei in die Luft entweichen, strömt es z. B. in Bodensenkungen oder wohl gar in Höhlen aus, so daß vermöge seines großen specifischen Gewichtes sich eine kohlensäurereiche Schicht über dem Boden dauernd erhält, so ist das thierische Leben hier bedroht. Allgemein bekannt ist die Hundsgrotte am See Agnano zwischen Neapel und Puzzuoli, so benannt, weil hier in der drei Fuß über dem Boden lagernden Kohlensäureschicht Hunde sofort ersticken, während erwachsene Personen mit dem Kopfe diese Schicht überragen, und daher beim Aufrechtstehen nichts davon zu fürchten haben. Aehnliche Dunsthöhlen kommen auch in andern Ländern vor: in Deutschland z. B. bei Pyrmont, in Frankreich in der Auvergne; im Oriente ist besonders reich daran die Gegend des alten Phrygiens in Asien, wo im Alterthume das von Plinius und Strabo erwähnte Plutonium und Charonium als Zugänge zu der Unterwelt galten, und das Geräusch der in den Höhlen mit dem Gase hervorsprudelnden Quellen von den Priestern als Geisterstimmen aus dem Hades gedeutet und zu Orakelsprüchen ausgebeutet wurden. Die chemische Erklärung für die in den vulkanischen Herden stattfindende reichliche Kohlensäureentwickelung dürfte hauptsächlich aus der Einwirkung von Kieselsäure und Silicaten, secundär auch von Salzsäure, auf kohlensaures Calcium herzuleiten sein. Der nahe Zusammenhang mit dem vulkanischen Proceß spricht sich genügend in dem Zusammenstimmen der Localitäten und besonders darin aus, daß Schwankungen in der Reichlichkeit der Gasausströmung häufig dem Wechsel der vulkanischen Thätigkeit correspondirend beobachtet sind. In letzterer Beziehung darf nur an den Tod des älteren Plinius erinnert werden.

Dem Vorkommen der Kohlensäure in der Atmosphäre, sowie an den Ansammlungs- und Bildungsherden derselben entsprechend ist die Reichlichkeit ihres Vorhandenseins in den Gewässern, mit denen sie hier in Berührung kommt. Nach dem bekannten Absorptionsgesetze läßt sich aus der Zusammensetzung eines Gasgemisches und der Löslichkeit

seiner einzelnen constituirenden Bestandtheile in der betreffenden Flüssigkeit die Menge jedes Gases, welche bei hinreichender Berührung mit der Flüssigkeit gelöst wird, bestimmen, darnach also z. B. der Kohlensäuregehalt des Regenwassers, Flußwassers 2c., und es ist leicht begreiflich, daß das Quellwasser wegen der Beschaffenheit der Luft in den Bodenschichten, aus denen es entspringt, weit kohlensäurereicher und sauerstoffärmer sein müsse, als jene. An der freien Luft tauscht es seine Gase gegen diejenigen der Atmosphäre nach und nach aus, wobei ein vorhanden gewesener reichlicherer Kohlensäuregehalt sich durch Ausscheidung von Gasblasen, zunächst an den Wänden des Gefäßes, zu erkennen giebt, da die Gesammtmenge von Gas, welche nach Herstellung des Gleichgewichts mit der Atmosphäre gelöst bleiben kann, geringer ist als diejenige, welche das Wasser aus einem kohlensäurereicheren Gemische absorbirt. Der Gehalt einer Flüssigkeit an aufgelösten Gasen kann auch bedingt sein durch chemische Vorgänge, welche innerhalb der Flüssigkeit selbst stattfinden und bei denen die betreffenden Gase entbunden werden. Hieraus leitet sich z. B. der Kohlensäuregehalt der gegohrenen Getränke her, ebenso das Verschwinden des aufgelöst gewesenen Sauerstoffs und die Vermehrung des Kohlensäuregehaltes in Wasser, worin Thiere leben oder organische Substanzen faulen, und die umgekehrten Aenderungen in dem Verhältniß des Sauerstoffs zur Kohlensäure da, wo eine Entbindung des ersteren durch grüne Pflanzen bei Lichteinwirkung geschieht. Der Kohlensäuregehalt des den Boden durchfeuchtenden Wassers, und überhaupt die Zusammensetzung der Luft in diesem Wasser, wird daher nicht ausschließlich von derjenigen der Luft in den Poren des Bodens hergeleitet werden können, sie wird noch kohlensäurereicher und sauerstoffärmer sein müssen, als jenem Verhältniß entspricht.

Die Säuerlinge unter den Mineralwässern sind bei großer Verschiedenheit der Menge darin aufgelöster fester Substanzen durch größeren Gehalt an freier Kohlensäure ausgezeichnet. Die in dieser Beziehung berühmteren oder als Erfrischungsgetränk oder als Gesundbrunnen geschätzteren verhalten sich wie Wasser, welches unter einer den Atmosphärendruck mehr oder minder übersteigenden Pressung unter Ausschluß anderer Gase mit Kohlensäure gesättigt ist. Bei manchen derselben läßt sich der Zusammenhang dieser Kohlensäure mit den oben erwähnten vulkanischen Bildungsherden leicht erkennen oder wenigstens vermuthen, bei einigen ist ihr Ursprung auf Verwesung organischer Reste (Braunkohlen 2c.) zurückzuführen. Daß die mit Kohlensäure übersättigten Wässer, wenn sie aus der Tiefe, wo sie unter hohem hydrostatischen Druck das Gas absorbirt hatten, zu Tage treten, mehr oder minder imposante Sprudelerscheinungen, und je nach der Temperatur und den obwaltenden mechanischen Bedingungen mannigfaltig variirt, verursachen können, ist leicht begreiflich. — Als Beispiel von dem Kohlensäuregehalte eines Flußwassers, welches zu den minder reinen gehört, sei hier noch mitgetheilt, daß Poggiale in dem Wasser der Seine bei Paris zu verschiedenen Zeiten pro Liter 21 bis 26, durchschnittlich 23,3 Kubikcentimeter Kohlensäure

fand, abgesehen von der in Form einfach-kohlensaurer Salze darin enthaltenen, daneben 9 Kubikcentimeter Sauerstoff und 20 Stickstoff.

§. 86. In der lebenden Pflanze darf freie Kohlensäure schon darum für einen wichtigen Bestandtheil gelten, sofern sie bei dem vegetabilischen Lebensprocesse nach beiden Richtungen der Stoffmetamorphose hin, nämlich als von außen aufgenommenes, zur Bildung organischer Kohlenstoffverbindungen bestimmtes Material, und als Produkt des entgegengesetzten chemischen Vorganges, auftritt. Wir finden sie sowohl als Gemengtheil des die Hohlräume und saftleeren Zellen ausfüllenden Gasgemisches, wie in dem Zellsafte gelöst. Auch das die fleischige Masse des Obstes und anderer Früchte bildende Zellgewebe ist reich an Luft, und in dieser macht Kohlensäure einen nicht unwesentlichen, den Geschmack des Obstes vortheilhaft modificirenden Bestandtheil aus. Ebenso ist sie in fleischigen Wurzeln, in den Blättern und in allen übrigen Organen der Pflanzen enthalten. Hierüber liegen bis jetzt noch wenig genauere Versuche vor. Nachstehend einige Resultate einer von Schulze veranstalteten Versuchsreihe:

Zeit der Auffammlung	Luft aus	Volumprocente		
		Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure
4. Okt. Nachm. 3—4 U.	den Hohlräumen von Georginenstengeln	16,47	82,03	1,50
5. " Morg. 6¾ "	desgl.	18,45	— ?	— ?
6. " Abds. 6 "	desgl.	0,0	83,05	16,95
10. " Morg. 9 "	desgl.	18,64	80,17	1,19
11. " " 8½ "	desgl.	19,84	— ?	— ?
8. " " 10 "	den Stengeln von Ricinus communis	3,908	89,59	6,502
12. " Nachm. 4 "	desgl.	19,59	— ?	— ?
13. " " 4 "	den Blattstielen von Ricinus communis	— ?	— ?	1,112
14. " " 1 "	desgl.	— ?	— ?	1,72
7. " Morg. 8 "	den Pericarpien von Schneebeeren	13,03	86,69	0,31
7. " " 10 "	den Pericarpien von Radischen	21,54	— ?	— ?
9. " Nachm. 4 "	desgl.	20,07	78,16	1,77
7. " " 8 "	den Hohlräumen der Stengel v. Sonchus oleraceus	0,0	90,57	9,43
15. " Mittag 12 "	desgl.	10,644	89,049	0,307
desgl.	dem Fruchtfleisch eines Apfels	20,756	70,773	8,471
desgl.	Kartoffeln*)	8,726	20,412	70,862

*) Es wurden 394 Gr. Kartoffeln von 1,0978 spec. Gew., also 358,9 Kubikcentimeter verwendet. Die Menge des durch Auskochen im luftleeren Raume ausgetriebenen Gases betrug 299,715 Kubikcentimeter (von 0° und bei 760mm Barometerstand).

Zeit der Auffammlung	Luft aus	Volumprocente		
		Sauerſtoff	Stickſtoff	Kohlenſäure
15. Okt. Mittag 12 Uhr	Kartoffeln*)	— ?	— ?	68,13
desgl.	desgl.**)	4,342	33,588	62,07
16. " Morg. 10½ "	Blätter von Dactylis glomerata	1,32	59,96	38,72
25. " " 9¼ "	Blätter der Trauerweide†)	2,340	20,29	46,37
10. " " 10 "	Blätter von Acacia armata††)	2,78	25,76	71,46

Die Verſuche ſind bei weitem nicht zahlreich genug, umfaſſen namentlich nur die dem Abſchluß der Vegetationsperiode ſich nähernde Zeit, um zu beſtimmten allgemeinen Folgerungen zu berechtigen. Ueberraſchend war die geringe Conſtanz in der Zuſammenſetzung der Luft in den Hohlräumen der Stengel einer und derſelben Pflanze, am meiſten aber der reiche Kohlenſäuregehalt und das Zurücktreten des Sauerſtoffs im ſaftigen Zellgewebe nicht nur in den Kartoffeln, ſondern auch in grünen Blattgebilden, aus welchen noch dazu die Luft am Tage bei hellem Wetter entnommen wurde, alſo unter Umſtänden, wo man eher einen großen Sauerſtoffgehalt hätte erwarten können. Der relativ geringe Kohlenſäuregehalt der Luft aus dem Fruchtfleiſche eines Apfels erklärt ſich daher, daß die Abſcheidung der Luft nur bei gewöhnlicher Temperatur durch das Toricelli'ſche Vacuum geſchah, daher wahrſcheinlich der größte Theil der Kohlenſäure in dem Fruchtſafte gelöſt blieb.

Von dem Vorkommen der Kohlenſäure im Thierkörper als Gemengtheil der ausgeathmeten Luft ſowie als Beſtandtheil der verſchiedenen Gasgemiſche im Körper war ſchon früher die Rede. Hier ſei nur wiederholend und ergänzend bemerkt, was zunächſt den Kohlenſäuregehalt der ausgeathmeten Luft betrifft, daß derſelbe beim Menſchen, wo dieſe Verhältniſſe am genaueſten ermittelt ſind, durchſchnittlich etwas über 4 Volumprocente beträgt, ferner, daß der Procentgehalt an Kohlenſäure bis zu einem gewiſſen Grade um ſo mehr wächſt, je länger die Luft in den Lungen zurückgehalten wird (je mehr die Spannung derſelben innerhalb der Lungenzellen ſich dem Gleichgewichte der Kohlenſäureſpannung im Blute nähert), daß alſo die ausgeathmete Luft um ſo reicher an Kohlenſäure wird, je verlangſamter das Athmen iſt und je weniger Luft ſich

*) 224,7 Kubikcentimeter Kartoffeln gaben 223,8 Kubikcentimeter Luft (von 0° und bei 760mm Barometerſtand).

**) 179 Kubikcentimeter Kartoffeln gaben 157,22 Kubikcentimeter Luft (von 0° und bei 760mm Barometerſtand).

†) Hatten bereits etwas Nachtfroſt bekommen, ſchienen jedoch nicht davon afficirt zu ſein.

††) Aus dem Gewächshauſe.

in den Lungen befand. Diese Verhältnisse sprechen sich deutlich aus in nachstehenden Zahlenresultaten einer darauf bezüglichen Versuchsreihe:

Zahl der Athemzüge in der Minute	Kohlensäuregehalt der ausgeathmeten Luft	In der Minute ausgeathmetes Luftvolumen in Kubikcentimetern	In der Minute ausgeathmetes Kohlensäurevolumen nach Kubikcentimetern
6	5,1	3000	168
12	4,1	6000	246
24	3,3	12000	372
48	3,0	24000	720
96	2,7	48000	1296

Alles, was auf Vermehrung des Kohlensäuregehaltes im Blute wirkt, wohin u. a. gesteigerter Stoffumsatz im Körper gehört, bewirkt durch Vermittelung der dabei agirenden Nerventhätigkeit eine unwillkürliche Steigerung der Frequenz und Tiefe der Athemzüge, so daß sowohl der Kohlensäuregehalt des Blutes, als derjenige der ausgeathmeten Luft einer mittleren Größe genähert bleibt. Weiteres über diese Verhältnisse muß dem speciell physiologischen Studium überlassen bleiben.

§. 87. Die Darstellung der Kohlensäure, um von ihr zu wissenschaftlichen Versuchen, desgleichen zur Fabrikation künstlicher Mineralwässer Gebrauch zu machen, beruht hauptsächlich auf ihrer Abscheidung aus kohlensauren Salzen durch eine stärkere Säure, in einzelnen Fällen auch durch bloßes Erhitzen von kohlensauren Salzen, welche bei mäßigem Erhitzen Kohlensäure abgeben. Zu technischer Verwendung in Fällen, wo sie nicht frei von Stickstoff und anderen indifferenten Beimengungen zu sein braucht, z. B. bei der Runkelrübenzuckerfabrikation zur Ausscheidung des überschüssigen Kalkes aus dem Safte, wird sie auch durch Verbrennung von Kohle bereitet. In kleineren Mengen bereitet man die Kohlensäure aus kohlensaurem Calcium und Salzsäure; der Vorgang dabei ist folgender:

$$\underset{\text{kohlens. Calcium}}{CO_3\,Ca} + \underset{\text{Salzsäure}}{2\,HCl} = \underset{\text{Chlorcalcium}}{Ca\,Cl_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} \text{ und } \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2}$$

Das hierbei entstehende Chlorcalcium findet mannigfache Anwendung in der Chemie. Ganz rein erhält man die Kohlensäure aus Marmor (ganz reinem kohlens. Calcium) und Salzsäure. Zur Ausführung des Versuches dient eine Gasentwickelungsflasche, worin sich der mit Wasser übergossene Marmor in mäßig zerkleinerten Stücken befindet (†); die durch den Trichter eingegossene Salzsäure darf nicht zu concentrirt sein, damit nicht das sich entwickelnde Kohlensäuregas Salzsäuredämpfe mit fortreißen könne. Um das Gas von verunreinigenden Beimengungen zu befreien, läßt man es durch ein mit gekörnter Kohle, welche bei jedem Versuche zu erneuern ist, gefülltes Rohr hindurchgehen; die Kohle absorbirt nicht nur die mit dem Gase emporgerissenen Spritzpartikelchen der

sauren Flüssigkeit, sondern auch etwaigen Salzsäuredampf und besonders die zwar geringen, aber stark bituminös riechenden Beimengungen, welche das Gas aus unreinem kohlensaurem Calcium aufnimmt. Soll das Gas trocken sein, so läßt man es nachher noch durch eine Vorlage mit starker Schwefelsäure und von da durch ein Chlorcalciumrohr gehen. Zur Bereitung der Kohlensäure in größerem Maßstabe dient statt der Salzsäure die billigere Schwefelsäure; da diese aber mit dem Calcium eine schwerlösliche Verbindung (Gyps) bildet, wodurch alsbald nach begonnener Einwirkung der Säure auf das kohlensaure Calcium dieses incrustirt und die weitere Wirkung der Säure gehemmt wird, so muß das kohlensaure Calcium pulverförmig sein, und durch ein Rührwerk immer wieder von neuem der Einwirkung der wässerigen Schwefelsäure zugänglich gemacht werden. Nimmt man statt des kohlensauren Calciums kohlensaures Magnesium (Magnesit), so fällt jene Schwierigkeit weg, da das sich bildende schwefelsaure Magnesium löslich ist, auch leicht anderweitig zu verwenden ist. Eine vollkommen trockene Kohlensäure erhält man aus einem Gemische von zweifach-chromsaurem Kalium mit kohlensaurem Calcium durch Erwärmen bis zum Schmelzen des ersteren Salzes. Auch die bei Gährungs- und Verwesungsprocessen gebildete Kohlensäure, sowie diejenige der Säuerlinge ähnlichen Ursprungs hat man zu einzelnen technischen Zwecken nutzbar gemacht.

§. 88. Physikalisches Verhalten der Kohlensäure. Die Kohlensäure ist unter gewöhnlichem Druck und bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, farblos, von stechendem schwachsäuerlichem Geschmack. Ihre lichtbrechende Kraft, diejenige der atmosphärischen Luft = 1 gesetzt, ist = 1,526. Die spec. Wärme des Kohlensäuregases ist, nach Regnault, bei constantem Druck, verglichen mit derjenigen des gleichen Gewichtes Wasser = 0,2164. Den Wärmeausdehnungscoëfficienten hat Magnus zu 0,369087, Regnault für constanten Druck zu 0,371 bestimmt. Das spec. Gewicht des Kohlensäuregases ist = 1,524; ein Liter desselben wiegt bei 0° und 760^{mm} Barometerstand = 1,977 Gr.

Mit dem specifischen Gewichte im Zusammenhange steht das Verhalten der Gase in Bezug auf Diffusion, und mag hier eine kurze Bemerkung darüber Platz finden. Es ist eine Eigenthümlichkeit aller Gase, daß, wenn irgend welche derselben mit einander unmittelbar oder durch poröse Scheidewände getrennt, in Berührung kommen, sie selbst dem ungleichen spec. Gewicht entgegen, also auch, wenn das schwerere Gas sich unterhalb des leichteren befindet, in einander überströmen (diffundiren), bis sie in allen ihren Theilen gleichartig gemischt sind. Sind die in einander diffundirenden Gase durch poröse Scheidewände getrennt, so hat die Natur der letzteren keinen Einfluß auf den Diffusionsvorgang, vielmehr ist die Diffusion nur nach Maßgabe der Verengerung und der Länge der Poren verzögert. Für die Abhängigkeit der Diffusion von dem specifischen Gewichte nun gilt das zuerst von Graham festgestellte Gesetz: daß die Volumina der durch Diffusion ausgetauschten Gase oder die Geschwindigkeiten, womit durch eine poröse Scheidewand getrennte Gase in entgegengesetzter Richtung die Scheidewand durchströmen,

sich umgekehrt wie die Quadratwurzeln aus ihren specifischen Gewichten verhalten. Da also z. B. die Quadratwurzeln der spec. Gewichte von Wasserstoff und atmosphärischer Luft sich verhalten wie: 1 : 3,8 so strömt in derselben Zeit 3,8 mal so viel Wasserstoff zu atmosphärischer Luft, als letztere zu jenem; die Quadratwurzeln der spec. Gewichte von Kohlensäure und atmosphärischer Luft verhalten sich wie 1 : 0,81; es strömen daher in derselben Zeit, in welcher 100 Raumtheile atmosphärischer Luft zu Kohlensäure strömen, von letzterer nur 81 Volumina in entgegengesetzter Richtung. Das Gesetz trifft jedoch, wie Bunsen nachgewiesen hat, in der Wirklichkeit nur annähernd zu; die Abweichung erklärt sich daraus, daß der Widerstand, dem die Gase beim Durchgang durch capillare Röhren begegnen, in einem Verhältniß zu ihren Dichtigkeiten steht, wonach bei gleichem Drucke die Quadrate der Ausströmungsgeschwindigkeiten sich umgekehrt wie die specifischen Gewichte verhalten.

§. 89. Der Diffusion der Gase in einander vergleichbar ist das Uebergehen derselben in Flüssigkeiten und der Wechselverkehr der von Flüssigkeiten gelösten Gase mit freien Gasen, welche mit der Oberfläche der Flüssigkeit entweder in unmittelbarer Berührung oder von der Flüssigkeit durch eine poröse resp. durchfeuchtete Membran getrennt sind. Die Auflösung der Gase durch Flüssigkeiten nennt man **Absorption**. Die Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeit wird ausgedrückt durch den betreffenden **Absorptionscoëfficienten**. Man versteht darunter das auf 0° reducirte Gasvolumen, welches von der Volumeinheit der Flüssigkeit unter dem Quecksilberdrucke von 760^{mm} absorbirt wird. Für dieselben Substanzen ändert sich der Absorptionscoëfficient mit der Temperatur; im Allgemeinen vermindert er sich mit Zunahme derselben. Bei einer und derselben Temperatur ist er aber von dem Drucke (innerhalb gewisser Grenzen) unabhängig; es sind also, soweit die Gase dem Mariotte'schen Gesetze folgen, unter sonst gleichen Umständen die von einer Flüssigkeit absorbirten Gewichtsmengen eines Gases dem Drucke proportional: wenn z. B. der Absorptionscoëfficient der Kohlensäure für Wasser bei 13°,8 C. = 1,0652 ist, also 1 Liter Wasser 1,0652 Liter Kohlensäure absorbirt, deren Gewicht bei 760^{mm} Quecksilberdruck annähernd 2 Gr. beträgt, so absorbirt dasselbe Volumen Wasser von der unter dem vierfachen Drucke (4 Atmosphären) befindlichen Kohlensäure gleichfalls 1,0652 Liter, deren Gewicht aber dieser Verdichtung entsprechend auch das vierfache, d. i. ungefähr 8 Gramm, ist. Der Absorptionscoëfficient des Wassers für Kohlensäure ist nach **Bunsen** bei 4°,4 C. = 1,4698, bei 8°,4 = 1,2426, bei 13°,8 = 1,0652, bei 16°,6 = 0,9692, bei 19°,1 = 0,8963, bei 22°,4 = 0,8642. Es leitet sich hieraus die für alle Temperaturen innerhalb der beobachteten Grenzen gültige Interpolationsformel: $\alpha = 1{,}7967 - 0{,}07761\,t + 0{,}0016424\,t^2$ her, in welcher Formel α den Absorptionscoëfficienten und t die betreffende Temperatur in Graden C. ausgedrückt bedeutet. Für Alkohol und Kohlensäure ist diese Formel: $\alpha = 4{,}32955 - 0{,}09395\,t + 0{,}00124\,t^2$, wonach sich der Absorptionscoëfficient des Alkohols für Kohlensäure bei

15° C. zu 3,2, also ungefähr 3mal so groß, als derjenige des Wassers für Kohlensäure berechnet.

Die Absorption der Gase eines Gemenges mehrerer derselben erfolgt nach Verhältniß des verminderten Drucks, den jedes einzelne Gas ausüben würde, wenn es sich allein in dem von dem Gasgemenge erfüllten Raume befände. Denken wir uns z. B. ein Gasgemisch (atmosphärische Luft) aus 0,2096 Sauerstoff, 0,790 Stickstoff und 0,0004 Kohlensäure bestehend, so beträgt der partiäre Druck, welchem entsprechend das Sauerstoffgas von einer der Luft dargebotenen Flüssigkeit absorbirt wird, nur 20,96 Procent des ganzen Luftdrucks ꝛc. Der Absorptionscoëfficient des Wassers für Luft jener Zusammensetzung ist daher = 0,2096. 0,0372 + 0,79. 0,0142 + 0,0004. 0,932 = 0,007797 + 0,011218 + 0,000373 = 0,019388, und es berechnet sich die procentische Zusammensetzung der bei 18° vom Wasser absorbirten Luft = 40,125 Sauerstoff, 57,861 Stickstoff und 1,924 Kohlensäure. Bei 0° ist der Absorptionscoëfficient für das ganze Gasgemisch = 0,024776 und der Procentgehalt der absorbirten Luft an Sauerstoffgas = 34. Bestände das dem Wasser zur Absorption dargebotene Luftgemenge aus 0,193 Sauerstoff, 0,79 Stickstoff und 0,017 Kohlensäure (etwa Luft in einer tieferen Bodenschicht), so würde sich die Gesammtmenge der Luft, welche Wasser von 18° aus jenem Luftgemenge absorbirt, zu 0,0342316, und die procentische Zusammensetzung der absorbirten Luft zu 20,97 Sauerstoff, 32,74 Stickstoff und 46,28 (!) Kohlensäure berechnen. Es liegt nahe, einen relativ so großen Kohlensäuregehalt mit oben berichteter Zusammensetzung der in den Pflanzenzellen enthaltenen Luft in Zusammenhang zu bringen.

Kommt eine luftleere Flüssigkeit mit einem abgesperrten, also der Menge nach beschränkten Gase in Berührung, so vermindert sich die Spannkraft des letzteren, bis der entsprechende Gleichgewichtszustand eingetreten ist. Denken wir uns als einfachsten Fall: 1 Liter Wasser sei bei 13°,8 mit 1,0652 Liter Kohlensäuregas in Berührung, so ist dies gerade diejenige Menge, welche es absorbiren kann; es wird aber, indem die Absorption vor sich geht, in jedem Momente die Dichtigkeit des rückständigen Gases, also sein Druck gegen die Flüssigkeit sich vermindern, und die Absorption vollendet sein, wenn die Dichtigkeit oder der Druck auf die Hälfte des ursprünglichen Betrages gesunken ist. Man kann sich denken: es werde, sobald das Gas mit dem luftleeren Wasser in Berührung kommt, jenem ein luftleerer Raum von der Größe, welche dem Produkte aus dem Volumen des Wassers und deren betreffenden Absorptionscoëfficenten entspricht, zur Ausdehnung dargeboten, und setze sich mit demselben in's Gleichgewicht. Betrüge das Volumen des Kohlensäuregases 2 Liter, dasjenige des Wassers 1 Liter, so würden jene 2 Liter sich auf den Raum von 2 + 1,065 Liter ausdehnen, und nach vollendeter Absorption die Spannkraft des unabsorbirten Gases noch $\frac{2}{3 + 0{,}65}$ der ursprünglichen sein.

Wird eine Flasche mit Wasser, welches unter einem Drucke von

mehreren Atmosphären mit Kohlensäure gesättigt ist, an der freien Luft geöffnet, so bietet es die gewöhnlichen Erscheinungen moussirender Flüssigkeiten dar: unter Aufschäumen entweicht schnell ein großer Theil des Gases; allmälig verlangsamt setzt sich die Gasentwickelung aus allen Theilen der Flüssigkeit fort, indem sie relativ stärker an Rauhigkeiten der Glasfläche oder an Partikelchen fester Substanz, welche in das Wasser geworfen sind, bemerklich ist, und die einzelnen Gasbläschen bei ihrem Emporsteigen in der Flüssigkeit sich vergrößern. Die Gasentwickelung hört auf, wenn die Spannkraft des noch absorbirt gebliebenen Gases sich gegen das über der Oberfläche der Flüssigkeit unter dem Drucke der Atmosphäre befindliche Kohlensäuregas in's Gleichgewicht gesetzt hat. Befindet sich aber nicht mehr Kohlensäure, sondern nur atmosphärische Luft über dem Wasser, so diffundirt die von letzterem noch absorbirt gewesene Kohlensäure in die Luft, und an ihre Stelle diffundiren aus der Atmosphäre deren Bestandtheile, also Sauerstoff und Stickstoff, in das Wasser. Wenn dieser Gasaustausch nicht so schnell vor sich geht, als käme das kohlensäurehaltige Wasser in den luftleeren Raum, und als diffundirten die Gase der Atmosphäre in luftleeres Wasser, so erklärt sich dies daraus, daß im ersten Momente jene Voraussetzung nur für die oberste Flüssigkeitsschicht zutrifft, und von dieser aus abwärts die Bewegung der Gase durch die Flüssigkeit erschwert ist. Kohlensäure diffundirt aus Wasser viel schwerer, als Sauerstoff und Stickstoff. Ist daher Wasser mit Kohlensäure, welche nicht ganz frei von jenen Gasen ist, unter erhöhtem Drucke gesättigt, so entweicht, indem es an die freie Luft kommt, die dem Ueberdruck über die Atmosphäre entsprechende Menge Kohlensäure mit einem Male, und sogar zugleich ein Theil des ihrer Löslichkeit unter dem einfachen Atmosphärendrucke entsprechenden Quantums auf einmal, indem sie durch das Sauerstoff- resp. Stickstoffgas mit fortgerissen wird. Bei der Fabrikation der moussirenden Mineralwässer ist daher sehr darauf zu achten, daß bei der Sättigung mit Kohlensäure die anderen Gase vollkommen ausgeschlossen bleiben.

Der dem Lebensprocesse dienende Gasaustausch zwischen verschiedenen Theilen des lebenden Körpers unter einander, und namentlich zwischen der organischen Säftemasse und der atmosphärischen Luft oder dem umgebenden Wasser, findet in vielfach modificirter Weise statt. Es ist eine ununterbrochene Folge von Absorptions- und Diffusionsvorgängen, zu deren Verständniß ein specielles Eingehen auf die besonderen physiologischen Verhältnisse erforderlich ist.

§. 90. Unter den physikalischen Eigenschaften der Kohlensäure ist eine der bemerkenswerthesten ihre Fähigkeit, durch Zusammendrückung in tropfbar-flüssige Aggregatform und aus dieser durch hinreichende Erkaltung in festen Zustand überzugehen. Faraday, der 1823 zuerst die Zusammendrückbarkeit der Kohlensäure nachwies, bediente sich zu seinen Versuchen einer sehr einfachen Vorrichtung, nämlich eines in der Mitte unter einem stumpfen Winkel gebogenen starkwandigen Glasrohres; in das eine zugeschmolzene Ende wurde englische Schwefelsäure gebracht, über diese und von ihr durch eingeschobene Platinfolie getrennt, kohlen-

saures Ammonium, darauf wurde das Ende des andern Schenkels ebenfalls zugeschmolzen, und nun das Rohr so geneigt, daß die Schwefelsäure nach und nach mit dem kohlensauren Ammonium in Berührung kam; es zeigte sich, nachdem ungefähr 40 mal so viel Kohlensäure entwickelt war, als in dem offenen Rohre den Raum desselben füllen würde, in dem abwärts gerichteten, durch ein Kältegemisch abgekühlten Ende des leeren Schenkels eine farblose, tropfbare Flüssigkeit, welche als durch ihren eigenen Druck verdichtete Kohlensäure erkannt wurde. Erst im Jahre 1835 gelang es Thilorier, die flüssige Kohlensäure zum Erstarren zu bringen. Es zeigte sich, daß bei der Verdampfung der flüssigen Kohlensäure an freier Luft eine so reichliche und schnelle Wärmebindung stattfindet, daß ein Theil der Kohlensäure dabei zu einer festen Masse erstarrt. Seit der angegebenen Zeit sind verschiedene Apparate construirt worden, die es gestatten, auf gefahrlose Weise flüssige Kohlensäure in größeren Mengen darzustellen; einige dieser Apparate haben schon Anwendung zur künstlichen Eisbereitung gefunden.

Die flüssige Kohlensäure ist farblos, ungefähr von der Consistenz des Wassers; sie schwimmt auf Wasser und löst sich in demselben nur wenig, dagegen mischt sie sich nach allen Verhältnissen mit Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Terpentinöl; Kampher ist leicht, Jod nur wenig, Sauerstoffsalze sind nicht darin löslich; ihr Elektricitätsleitungsvermögen und ihre chemische Wirkung auf andere Körper sind sehr gering, ihr spec. Gewicht beträgt bei — 10° C. 0,9517; beim Erwärmen dehnt sie sich so stark aus, daß ihr Wärmeausdehnungscoëfficient noch denjenigen der Gase übersteigt; denn während atmosphärische Luft sich von 0° bis 20° um 7,32 Procent ihres Volums ausdehnt, vergrößert die flüssige Kohlensäure bei derselben Erwärmung ihr Volumen um 14,57 Procent. Die Spannkraft der Kohlensäure wächst bedeutend mit der Temperatur; sie beträgt bei — 20° C. 23,65, bei 0° 36, bei + 10° 46, bei + 19° 57, bei 27° 68, bei 34°,5 sogar 80 Atmosphären. Läßt man flüssige Kohlensäure an der Luft verdunsten, so erstarrt durch die Verdunstungskälte ein Theil zu einer lockeren, weißen, undurchsichtigen Masse; diese feste Kohlensäure verhält sich auf festen Oberflächen aufruhend, als werde sie von einer Gasschicht getragen; gegen die Haut gedrückt erzeugt sie eine weiße Blase, ähnlich einer Brandblase. Wegen ihrer niederen Temperatur, und weil zu ihrer Verdampfung zugleich die dem Uebergang in den flüssigen Zustand entsprechende Wärmebindung erforderlich ist, verdampft sie so langsam, daß die Verflüchtigung einer Menge von nur 20—25 Gramm sich bei 25° erst innerhalb einiger Stunden vollendet. Der Gefrierpunkt der Kohlensäure liegt bei — 65°; beim Verdunsten an der Luft erzeugt sie eine Kälte von — 79°, mit Aether gemischt unter der Luftpumpe eine solche von — 110°.

Das chemische Verhalten der Kohlensäure.

§. 91. Die Verbindung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff ist in der Kohlensäure nicht so fest, daß sie nicht unter gewissen Einflüssen

aufgehoben werden könnte. So z. B. entziehen Kalium und Natrium bei mäßiger Glühhitze der Kohlensäure Sauerstoff unter Abscheidung von Kohle. In der Glühhitze giebt die Kohlensäure an Wasserstoff, Eisen, Zink und namentlich an Kohlenstoff selbst, die Hälfte ihres Sauerstoffs ab und wird zu Kohlenoxyd. Durch eine Hitze von 1300° sowie beim Durchschlagen elektrischer Funken wird sie theilweis in Kohlenoxyd und Sauerstoff zersetzt. Von größter Bedeutung ist die den Resultaten nach, aber nicht nach den dabei vermittelnden Vorgängen bekannte Zersetzung, welche die Kohlensäure in der lebenden Pflanze unter Einwirkung des Sonnenlichtes erfährt. Wir wissen davon nur, daß dem Verschwinden der Kohlensäure Freiwerden von Sauerstoff und die Entstehung verbrennlicher organischer Substanz entspricht, und daß an dem Herde dieses Vorganges zugleich Blattgrün (Chlorophyll) auftritt. Der Pflanzenphysiologie wird es vorbehalten bleiben, diesen ganzen Assimilationsproceß näher aufzuklären.

Die Anfangs schon angeführte Formel CO_3H_2 zeigt, daß die Kohlensäure eine zweibasische Säure ist. Sie bildet daher zwei Reihen von Salzen, neutrale und saure. Neutral sind die Salze, in denen die beiden Wasserstoffatome je durch ein einwerthiges oder zusammen durch ein zweiwerthiges Metallatom ersetzt sind. Bezeichnen wir mit M ein einwerthiges, mit M ein zweiwerthiges Metall, so haben wir für die neutralen Salze die beiden allgemeinen Formeln CO_3M_2 und CO_3M. Die sauren Salze haben darnach die Formeln CO_3HM und $(CO_3H)_2M = \begin{matrix} CO_3H \\ CO_3H \end{matrix}\!\!>M$.

Die Kohlensäure ist eine der schwächsten Säuren; es spricht sich dies in der Leichtzersetzbarkeit ihrer Salze, in der alkalischen Reaction ihrer Verbindungen mit den Alkalimetallen ꝛc. aus. Aus ihren Verbindungen wird sie durch die meisten übrigen Säuren ausgetrieben. Auch im freien Zustande treten ihre sauren Eigenschaften nur wenig hervor. Der Lackmusfarbstoff wird zwar von wässeriger Kohlensäure schwach geröthet, diese Färbung verschwindet aber an der Luft. Mit Ausnahme der Salze des Ammoniums und der Alkalimetalle werden alle kohlensauren Salze durch höhere Hitzegrade zersetzt.

Nach der Formel $CO(OH)_2$ können wir die Kohlensäure betrachten als die Hydroxydverbindung des zweiwerthigen Radicals Carbonyl CO, welches dieselbe Zusammensetzung wie das Kohlenoxyd hat und geradezu mit diesem identificirt werden kann.

§. 92. Nachdem über die vielseitigen directen und indirecten Beziehungen der Kohlensäure zum vegetabilischen und animalischen Lebensproceß schon zu wiederholten Malen die Rede gewesen, soweit es eben ohne näheres Eingehen auf den organisch-chemischen Proceß geschehen kann, bleibt noch übrig, einige Worte ihrer qualitativen und quantitativen Bestimmung zu widmen, da diese Arbeiten mit zu den häufigsten

gehören, welche dem Agriculturchemiker begegnen. Wo die Kohlensäure in größeren Mengen auftritt, verräth sich ihre Gegenwart häufig schon durch ihre physiologischen Wirkungen beim Einathmen des betreffenden Gasgemisches oder beim Trinken einer mit Kohlensäure übersättigten Flüssigkeit, ferner an der beim Trocknen wieder schwindenden Röthung des befeuchteten Lackmuspapiers, das freie Gas durch seine Absorption von wässerigen Alkalien, durch das gegen die atmosphärische Luft größere specifische Gewicht, durch das Verlöschen eines hineingebrachten brennenden Körpers, und durch den beim Schütteln des Gases mit Kalk- oder Barytwasser hervorgebrachten Niederschlag, welcher sich in wässerigen Säuren unter Aufbrausen löst; diese Lösungen werden, nachdem die darin absorbirt gebliebene Kohlensäure durch Kochen ausgetrieben ist, von Ammoniak nicht getrübt. Auch kleinere Mengen von Kohlensäure, wie sie z. B. in atmosphärischer Luft enthalten sind, verrathen sich durch die mit Kalk- oder Barytwasser hervorgebrachte Trübung und durch das charakteristische Verhalten der so entstandenen Fällungen. Wegen der, wenn auch nur höchst geringen Löslichkeit des kohlensauren Calciums in Kalkwasser muß letzteres in den Fällen, wo noch geringste Spuren von Kohlensäure erkannt werden sollen, durch längeres Digeriren mit kohlensaurem Calcium an diesem bereits gesättigt sein. Das aus Lösungen durch Erhitzen oder aus kohlensauren Salzen durch Säuren ausgetriebene Kohlensäuregas erkennt man als solches mit denselben Mitteln, wie das schon ursprünglich freie; geschieht die Zersetzung in einem Glasrohre, so verräth sich die Gegenwart der Kohlensäure in der über der Flüssigkeit oder dem Gemische befindlichen Luft dadurch, daß ein an der Spitze eines Glasstabes, den man in diese Luft hineinhält, haftender Tropfen klaren Barytwassers sich trübt.

Die Methoden zur quantitativen Bestimmung der Kohlensäure sind sehr verschieden, je nachdem dieselbe in einem Gasgemische oder in ihren Salzen bestimmt werden soll. Aus letzteren treibt man die Kohlensäure durch eine stärkere Säure (Salzsäure) aus und mißt entweder das Volumen des frei werdenden Gases oder es giebt, bei passend construirten Apparaten, der Gewichtsverlust unmittelbar die Menge der frei gewordenen Kohlensäure an. Für die Bestimmung der Kohlensäure in Wässern kann sehr zweckmäßig der von Schulze zur Bestimmung der Salpetersäure angegebene Apparat verwandt werden. Zu dem Zwecke versieht man einen etwa 200 CC. fassenden Kochkolben mit einem Gasentwickelungsrohr, welches in der Mitte durchschnitten ist und dessen beide Theile durch einen Kautschukschlauch mit einander verbunden sind. Man füllt den Kolben ungefähr zu $^2/_3$ mit destillirtem Wasser, bringt dieses zum Kochen und erhält es so lange darin, bis man annehmen kann, daß alle atmosphärische Luft aus dem Kolben verdrängt und dieser nur noch mit Wasserdampf gefüllt ist. Ist dieser Punkt erreicht, so taucht man das Ende des Gasentwickelungsrohres in die in einem Becherglase befindliche und gewogene Menge des zu untersuchenden Wassers und entfernt in demselben Momente die Flamme unter dem Kolben. Der in letzterem befindliche Wasserdampf kühlt sehr schnell ab, verdichtet sich, und in Folge

davon tritt durch das Gasentwickelungsrohr von dem zu untersuchenden Wasser in den Kolben. Durch Zusammendrücken des Kautschukschlauches mit den Fingern ist man im Stande, auf diese Weise eine beliebige Menge Wasser in den Kolben treten zu lassen. Ist dieser gut zur Hälfte gefüllt, so taucht man das Ende des Rohres (natürlich muß während dessen der Kautschukschlauch zusammengedrückt sein, was am besten durch eine Klemmschraube geschieht) in vorher ausgekochtes destillirtes Wasser und spült so das Glasrohr nach, um alles noch in ihm befindliche Wasser in den Kolben zu treiben. Das Ende des Rohres wird dann unter Quecksilber getaucht und unter die Oeffnung einer mit Quecksilber gefüllten Glocke gebracht. Man bringt jetzt die Flamme wieder unter den Kolben, während man den Kautschukschlauch mit den Fingern zusammendrückt und den Druck erst aufhören läßt, wenn das bei momentanem Nachlaß des Druckes in das Rohr gestiegene Quecksilber durch den innern Druck zurückgedrängt wird. Die beim Kochen aus dem Wasser entweichende Luft tritt mit mehr oder weniger Wasser in die Glocke über. Zeigen sich in dem überdestillirten Wasser keine Luftblasen mehr, so unterbricht man den Versuch und mißt jetzt die in der Glocke befindliche Luft. Auf diese Weise ist es möglich, die Kohlensäure, den Sauerstoff und den Stickstoff, die im Wasser enthalten waren, durch einen Versuch zu bestimmen. In derselben Weise läßt sich dann auch die an Basen gebundene Kohlensäure in einem Wasser bestimmen. — Die Bestimmung der Kohlensäure in einem Gasgemenge geschieht auf verschiedene Weise, je nachdem der Procentgehalt des Gases an Kohlensäure groß oder klein ist. Im ersteren Falle berechnet man die Kohlensäuremenge aus der Volumsverminderung, welche in einem abgemessenen Volumen des Gases durch Aetzkali hervorgebracht wird. Bei kleinen Mengen Kohlensäure, z. B. bei Bestimmung der in der atmosphärischen Luft enthaltenen, läßt man vermittelst eines Aspirators eine bestimmte Menge Luft durch einen mit Barytwasser gefüllten Kugelapparat streichen und berechnet entweder aus der Menge des gefällten kohlensauren Baryums die Kohlensäure, oder man wendet titrirtes Barytwasser an; zum Zurücktitriren benutzt man Oxalsäurelösung und Curcumatinctur. Näher auf diese Methoden einzugehen, ist hier nicht der Ort.

Das Kohlenoxyd.

CO.

§. 93. Diese Verbindung bildet sich auf mannigfache Weise, namentlich wenn Kohle bei unvollständigem Luftzutritte verbrennt, ferner wenn Kohle mit Zinkoxyd, Eisenoxydul oder anderen schwer reducirbaren Metalloxyden geglüht wird. Kohlensäure mit glühender Kohle oder metallischem Eisen in Berührung wird zu Kohlenoxyd reducirt; ebenso bildet es sich beim Glühen vieler kohlensaurer Salze mit Kohle. Auch beim Erwärmen vieler organischer Körper für sich oder mit Schwefelsäure

entsteht Kohlenoxyd. Am leichtesten erhält man es auf diese Weise beim Erwärmen concentrirter Schwefelsäure mit Oxalsäure, welche letztere dabei in Wasser und ein aus gleichen Raumtheilen Kohlensäure und Kohlenoxyd bestehendes Gasgemisch zerfällt; leitet man dies Gasgemenge durch Natronlauge, so wird die Kohlensäure gebunden und es entweicht reines Kohlenoxyd. Ein sehr reines Kohlenoxyd erhält man durch vorsichtiges Erwärmen einer Mischung von 1 Theil Blutlaugensalz und 9 Theilen concentrirter Schwefelsäure in einem geräumigen Kolben und Waschen des sich entwickelnden Gases durch Kali- oder Natronlauge.

Das Kohlenoxyd ist ein farbloses, schwach aber eigenthümlich riechendes, nicht condensirbares Gas von 0,967 spec. Gewicht. Es ist brennbar und brennt mit wenig leuchtender schön hellblauer Flamme zu Kohlensäure, deren Volumen genau demjenigen des verbrannten Kohlenoxyds gleicht. Ein Gemenge von Kohlenoxyd und Sauerstoff detonirt beim Entzünden durch den elektrischen Funken oder einen brennenden Körper. Sein physiologisches Verhalten zum thierischen Organismus ist höchst bemerkenswerth, da es schon in kleinen Mengen giftig wirkt; ein Bruchtheil eines Procentes an Kohlenoxyd in der Luft, welche eingeathmet wird, führt Betäubung und Uebelkeit, bei längerer Einathmung eines solchen Gemenges noch schlimmere Wirkungen und selbst den Tod herbei; die bekannten Kohlendunstvergiftungen sind wohl stets auf die Gegenwart von Kohlenoxyd zurückzuführen. — In Wasser ist das Kohlenoxyd sehr wenig löslich; 100 Volum Wasser absorbiren davon bei gewöhnlicher Temperatur $2\frac{1}{2}$ Vol.; in Alkohol dagegen ist es viel leichter löslich. Eine Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure absorbirt es sehr reichlich.

Eine wichtige Betheiligung hat das Kohlenoxyd bei den metallurgischen Processen, sofern es die reducirende Wirkung der Kohle auf Metalloxyde vermittelt; da die Kohle weder schmilzt noch gasförmig wird, also auf das gleichfalls nicht oder nur unvollkommen schmelzende Oxyd höchstens an den unmittelbaren Berührungsstellen eine chemische Action ausüben kann, so erklärt sich die beim Hohofenproceß und ähnlichen metallurgischen Operationen, wo das Erz nicht einmal in Pulverform, sondern nur grob zerkleinert mit der Kohle geglüht wird, stattfindende Reduction aus der fortgesetzten Bildung von Kohlenoxyd, welches durch seine gasförmige Beschaffenheit und durch seine reducirende Wirkung auf die Oxyde geeignet ist, die Erzstücke zu durchdringen, und alle Theile derselben in den Reductionsproceß hineinzuziehen.

Die übrigen zahlreichen Verbindungen des Kohlenstoffs, besonders diejenigen mit Wasserstoff, werden im zweiten Bande besprochen werden, da sie mehr in das Gebiet der organischen Chemie gehören. Eine Stickstoffverbindung, das Cyan, schließt sich eng an Chlor, Brom und Jod an und soll mit diesen Elementen zusammen abgehandelt werden.

Das Bor.

Zeichen = B; Atomgewicht = 11.

§. 94. Der als Löthmittel allgemein bekannte Borax ist die Natriumverbindung der Borsäure, welche theils frei, theils an verschiedene Basen gebunden an manchen Orten vorkommt: im freien Zustande besonders an den Ufern der Lagunen von Sasso bei Siena in Toscana, auf der Liparischen Insel Volcano und in Tibet, als Natriumsalz in Tibet, Indien und Chile (Tinkal), als Magnesiumsalz (Boracit) in verschiedenen Gypsfelsen, z. B. denen von Lüneburg und in Holstein, als Calciumsalz im Datholit und Boronatrocalcit, ferner in geringen Mengen als Bestandtheil vieler Gebirgsarten und Mineralwässer. Im freien Zustande findet sich das Bor in der Natur nicht.

Das Bor ist in zwei Modificationen bekannt, als amorphes und als krystallinisches Bor. Das erstere erhält man durch Erhitzen von Borsäure-Anhydrid mit Natriummetall unter einer Kochsalzdecke. Schmilzt man dieses amorphe Bor einige Stunden lang mit geschmolzenem Aluminium bei hoher Temperatur, so löst sich das Bor in dem Aluminium auf und scheidet sich beim langsamen Erkalten theils auf der Oberfläche krystallinisch ab, theils findet man das erstarrte Aluminium ganz mit Borkrystallen durchsetzt, welche durch Auflösen des Aluminiums in Salzsäure isolirt werden können.

Das krystallisirte Bor erinnert in einigen der wichtigsten physikalischen Eigenschaften, besonders im Lichtbrechungsvermögen, im Glanz und in der Härte an den Diamanten, man hat daher auch die Krystalle Bordiamanten genannt. Dieselben sind um so durchsichtiger und farbloser, je reiner sie sind, gewöhnlich sind sie nur durchscheinend und zwischen honiggelb und granatroth gefärbt. Die Krystalle sind fast so hart wie der Diamant. Das spec. Gewicht ist = 2,68. Von Säuren wird das krystallisirte Bor selbst in der Hitze nicht angegriffen. Schmelzendes Natronhydrat verwandelt es in borsaures Natrium. — Das amorphe Bor ist ein chokoladenfarbenes durchaus unkrystallinisches Pulver, welches an der Luft erhitzt, mit glänzender Feuererscheinung zu Borsäure verbrennt. Bei Glühhitze verbindet es sich auch mit freiem Stickstoff direct. Von Salpetersäure, Königswasser, concentrirter Schwefelsäure und schmelzendem Natronhydrat wird es zu Borsäure oxydirt.

§. 95. In seinen Verbindungen verhält sich das Bor als dreiwerthiges Element. Die wichtigste dieser Verbindungen ist:

Die Borsäure $B(OH)^3$ oder $BO.OH + H_2O$. Sie findet sich an den im vorigen §. angegebenen Orten theils im festen Zustande (Sassolin), theils in den vulkanischen Dämpfen der Fumarolen und in den von diesen gebildeten heißen Quellen und Sümpfen. Die Gewinnung geschieht in der Weise, daß man die dem Boden entströmenden borsäurehaltigen Dämpfe in ausgemauerte Bassins treten läßt, die so erhaltene

wässerige Lösung zur Krystallisation verdunsten läßt und durch Umkrystallisiren reinigt.

Aus ihrer heißen wässerigen Lösung scheidet sich die Borsäure in perlglänzenden schuppigen Krystallen ab. Sie löst sich bei 15° in 25 Theilen, bei 100° in 3 Theilen Wasser; auch in Alkohol ist sie leicht löslich. Der Geschmack ist ein kaum bemerklich säuerlicher. Die Auflösung färbt Lackmus weinroth, dagegen Curcumatinctur braunroth; diese Färbung wird selbst durch Gegenwart von der zur Freimachung der Borsäure aus ihren Salzen überschüssig angewandten Salzsäure nicht beeinträchtigt, und tritt stärker hervor, wenn das zu der Reaction benutzte Curcumapapier getrocknet wird. Zu den Eigenthümlichkeiten der Borsäure gehört es, daß, obgleich die Säure selbst im stärksten Feuer kaum merklich verdampft, beim Kochen ihrer wässerigen Lösung ein Theil sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigt. Die Flamme färbt sie vorübergehend grün.

Die Borsäure verhält sich bei gewöhnlicher Temperatur als schwache Säure, deren Salze (meist von complicirter Zusammensetzung) theilweise schon durch Kochen mit Wasser zersetzt werden. In der Glühhitze dagegen treibt sie wegen der Feuerbeständigkeit ihres Anhydrids selbst die Schwefelsäure aus ihren Salzen aus. Ebenso verhalten sich ihre sauren Salze; vermöge der Schmelzbarkeit und glasigen Beschaffenheit der so entstehenden Verbindungen dient der Borax als Fluß- und Löthmittel, indem es bei diesen Verwendungen darauf ankommt, von festen Oberflächen daran adhärirende oder in der Hitze sich bildende Metalloxyde aufzulösen. Manche Oxyde und sonstige Verbindungen, welche sich bei hoher Temperatur in schmelzender Borsäure lösen, scheiden sich beim Erkalten wieder daraus ab; krystallisiren sie hierbei, so kann die Borsäure dazu dienen, die betreffenden Körper (Thonerde, Chromeisenstein ꝛc.) krystallinisch zu erhalten. Nur die Alkalisalze der Borsäure sind in Wasser löslich, die andern schwerlöslich.

Das Borsäure-Anhydrid B_2O_3 bildet sich beim Erhitzen der Borsäure und bildet eine farblose glasige Masse von 1,85 spec. Gewicht, welche sich in Wasser unter Bildung von Borsäure löst.

§. 96. Wird das amorphe Bor in einem Strome von trockenem Stickstoff- oder Ammoniakgase erhitzt, so verbindet sich der Stickstoff damit direct zu Borstickstoff BN. Am leichtesten erhält man diese Verbindung, wenn man entwässertes borsaures Natrium mit seinem doppelten Gewichte Salmiak im Platintiegel glüht und den Rückstand mit verdünnter Salzsäure auslaugt. Er stellt ein weißes leichtes unkrystallinisches Pulver dar, ist unlöslich in Wasser, Säuren und wässerigen Alkalien, unschmelzbar, leuchtet, in eine Flamme gehalten, mit intensivem, weißem Lichte. Beim Erhitzen mit Wasser oder verdünnter Salzsäure auf 200° zersetzt er sich in Ammoniak und Borsäure, welche letztere mit den Wasserdämpfen sich reichlich verflüchtigt.

Das Silicium (Kiesel).

Zeichen: Si, Atomgewicht = 28.

§. 97. Die durch allgemeines und reichliches Vorkommen alle andern Bestandtheile der festen Erdrinde übertreffende Kieselerde ist eine Sauerstoffverbindung des Siliciums, welches nur in jener Verbindungsform in der Natur vorkommt. Isolirt wurde das Silicium zuerst, und zwar in der amorphen Modification 1823 von Berzelius, krystallisirt 1856 von Wöhler und Déville dargestellt.

Das amorphe Silicium erhält man am einfachsten durch Glühen von Kieselfluornatrium und Natrium und Auskochen der erkalteten Masse mit verdünnter Salzsäure. Das krystallisirte erhält man durch Glühen eines Gemenges von 1 Theil Glaspulver mit 2 Theilen Kryolith, in dessen Mitte man ein Stück Aluminium legt; nach dem Erkalten behandelt man das Aluminium mit verdünnter Salzsäure, wobei das Silicium in krystallinischer Form zurückbleibt.

Das amorphe Silicium ist ein dunkelbraunes, stark abfärbendes Pulver, Nichtleiter der Elektricität, wird von Wasser, Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, selbst von Königswasser nicht angegriffen, aber von wässeriger Fluorwasserstoffsäure schon in der Kälte unter Entwickelung von Wasserstoffgas und Bildung von Fluorkiesel gelöst; ebenso löst es sich in concentrirter Kalilauge unter Entwickelung von Wasserstoffgas. In sauerstoffhaltiger Luft erhitzt, entzündet es sich leicht und verbrennt oberflächlich zu Kieselsäure, welche die darunter liegenden Theile vor weiterer Oxydation schützt. Durch Glühen bei Abschluß der Luft erleidet das Silicium eine Veränderung: es wird dichter, nimmt eine dunklere Farbe an, löst sich nachher nicht mehr in Fluorwasserstoffsäure und entzündet sich nicht in Sauerstoffgas selbst bei starkem Erhitzen. Von schmelzenden kohlensauren Alkalien wird das Silicium, auch die geglühte Modification, unter Feuererscheinung und Freiwerdung von Kohle oxydirt; es entstehen dabei unter Wasserstoffentwickelung kieselsaure Salze. In Chlorgas, desgleichen in Schwefeldampf erhitzt verbrennt das Silicium zu Chlor- resp. Schwefel-Silicium.

Das krystallisirte Silicium hat ein spec. Gewicht von 2,49, bildet schwarze, starkglänzende reguläre Oktaëder oder Krystallblätter und unterscheidet sich von der amorphen Modification besonders durch sein ziemlich gutes Elektricitätsleitungsvermögen.

Das Silicium ist ein vierwerthiges Element und geht mit vielen andern Elementen Verbindungen ein, von denen die Kieselsäure die bei weitem wichtigste ist. Außer dieser, gleich näher zu besprechenden Verbindung, kennt man noch ein Siliciumoxyd ($Si_2 O_3 H_2$); Siliciumwasserstoff ($Si H_4$) ist ein an der Luft unter gewissen Bedingungen selbstentzündliches Gas; Stickstoffsilicium bildet sich beim Zusammentreten beider Elemente in starker Hitze.

Die Kieselsäure (Kieselerde).

$Si O_3 H_2$.

§. 98. Die Kieselerde ist unter allen Bestandtheilen der festen Erdrinde der bei weitem prävalirende. Ihr Vorkommen als Gemengtheil der Felsarten und ihrer Verwitterungsprodukte, ebenso als Bestandtheil von chemischen Verbindungen, aus denen jene zusammengesetzt sind, ist ein so allgemeines und reichliches, daß man sie der unorganischen Natur gegenüber mit dem Kohlenstoff in seinen Beziehungen zur organischen Schöpfung vergleichen könnte, wenn ein solcher Vergleich nicht nach anderer Seite hin zu sehr hinkte. Sie repräsentirt in der Substanz der Erdkörperoberfläche das Feste, Solide, Beständige, was dem Uebrigen gewisser Maßen als Stützpunkt dient, und durch die chemische Gewalt, die es neben seiner Massenhaftigkeit bei hoher Temperatur entfaltet, zugleich über die Beschaffenheit der vulkanischen Produkte entscheidet. Aus fast reiner Kieselerde besteht der Quarz im Quarzfels, Granit, Gneiß, Glimmerschiefer und den aus solchen Gesteinen hervorgegangenen secundären Gebirgsarten, mögen es nun feste zusammenhängende Sandsteinmassen oder Geschiebe und Gerölle in allen Abstufungen von großen Felsstücken bis zum feinsten Sande herab sein.

In chemischer Verbindung mit Aluminium, Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium ꝛc. ist Kieselerde ein Hauptbestandtheil des Feldspaths, Glimmers, der Hornblende, der verschiedenen Thone und überhaupt der verbreitetsten Mineralien. Sofern letztere zusammen mit quarzigem Sande den größten Theil der unorganischen Substanz des culturfähigen Bodens, des Lehms und anderer erdiger Gemische ausmachen, ist in diesen das den Landwirth ganz besonders interessirende Vorkommen der Kieselerde repräsentirt.

§. 99. Die Eigenschaften der Kieselsäure sind zum Theil verschieden nach den Modificationen, in denen sie auftritt. Das Anhydrid hat die Formel $Si O_2$. Die in der Ueberschrift angegebene Formel ist die für die eigentliche Säure im freien Zustande; im gebundenen Zustande dagegen unterscheidet man verschiedene Arten von Kieselsäure, von denen später die Rede sein wird. Alle Arten der Kieselsäure haben die Schwerschmelzbarkeit gemein; sie lassen sich nur im Sauerstoffgebläse schmelzen; dabei erweichen sie zuvor ähnlich wie Glas, so daß sie in Fäden ausgezogen werden können. Eine bemerkliche Verflüchtigung findet beim Schmelzen nicht statt, wenn kein Wasserdampf an der Oberfläche vorbeistreift; ist dies aber der Fall, so zeigt sich alsbald an kalten Stellen in der Nähe ein weißer Anflug von Kieselerdestaub. Derselbe Vorgang findet auch schon bei Hohofenhitze statt, und erklärt sich vielleicht aus einer Reduction der Kieselerde zu Silicium, welches gleich darauf oxydirt wird. — Die Kieselsäure ist durchaus geruch- und geschmacklos. Zeigt sich irgend eine ihrer Formen gefärbt, so rührt dies von Beimengungen her, im reinen Zustande ist sie stets farblos.

Das Kieselsäure-Anhydrid ist die in der unorganischen Natur am häufigsten vertretene Form der Kieselsäure, welche am deutlichsten in dem edlen Quarz oder Bergkrystall repräsentirt ist. Die Form der Krystalle ist eine sechsseitige Säule mit sechsseitiger Pyramide zugespitzt. Die Oberfläche der Krystalle hat Glas-, auch wohl Fett-Glanz; der Bruch ist muschlig. In der Härte steht der Quarz zwischen Feldspath und Topas. Aus der im Verhältniß zu den meisten ihn in Gebirgsarten begleitenden Mineralien größeren Härte des Quarzes erklärt es sich, daß er bei den Katastrophen, wodurch jene Gebirge mechanisch zertrümmert wurden, dem Zerfallen in Staub größeren Widerstand leistete, und zur um so feineren Pulverisirung des Feldspathes ꝛc. wirkte; dazu kam die durch die Zerkleinerung jener Mineralien gesteigerte Disposition zur Verwitterung auf Grund chemischer Zersetzung, um sie aus jenen Trümmern um so mehr zum Verschwinden zu bringen, je mehr die fortschlämmende Wirkung strömenden Wassers sich an den weiteren Veränderungen betheiligte. Wir finden daher im Sand, in sandigen Erden und sandigen Conglomeraten den Quarz weit vorherrschend, auch dort, wo mit größter Wahrscheinlichkeit vorausgesetzt werden kann, daß der Ursprung des Sandes sich von Gebirgsmassen herleitet, in denen der Quarz gegen andere Mineralien nicht vorwaltete. Um von dem eben Gesagten eine überzeugende Vorstellung zu bekommen, braucht man nur ein Stück Granit, welches so ausgewählt ist, daß, soweit es sich aus dem Bruche taxiren läßt, Quarz, Feldspath und Glimmer gleichmäßig darin vertreten sind, im Mörser zu zerstoßen, um das Pulver durch Siebe verschiedener Feinheit zu sortiren; man wird in den gröberen Theilen Quarzstücke, und mit zunehmender Feinheit Theilchen der andern beiden Mineralien vorwaltend finden. Unterwirft man das Gemisch einer Schlämmung, so wird dadurch eine Sortirung in jenem Sinne noch um so mehr hervorgebracht, als Form und specifisches Gewicht der Theilchen dahin mitwirkt. Auch der Staub von Chausseen, deren Aufschüttung aus Steinen mit nicht vorwaltendem Quarz bestand, giebt zu derselben Beobachtung ein ganz geeignetes Material. — Das spec. Gew. beträgt 2,65, und kann vermöge geringer verunreinigender Beimengungen zwischen 2,649 und 2,661 schwanken. Die Bestimmung des spec. Gewichts giebt das einfachste Mittel an die Hand, bei Kieselmineralien, wo sonstige äußere Merkmale zur Unterscheidung nicht ausreichen, zu constatiren, ob sie aus quarziger oder amorpher Kieselsäure bestehen, da das spec. Gew. der letzteren weit geringer ist. Der Quarz wird durch Schmelzen amorph; derbe Quarzstücke längere Zeit der stärkeren Hitze des Porzellanofens ausgesetzt, erleiden zwar nur in geringem Grade diese Veränderung, was man daran erkennt, daß das spec. Gew. sich wenig erniedrigt; behandelt man aber feines Quarzpulver in derselben Weise, so backt es zusammen, und man findet das spec. Gew. dieser Masse, nachdem sie wiederum pulverisirt ist, auf 2,329 erniedrigt. Umgekehrt erhöht sich freilich bei amorpher Kieselsäure von 2,2 spec. Gew. dasselbe durch lange Einwirkung von Weißglühhitze auf 2,3.

Aus den Wahrnehmungen über die Umwandlung in die amorphe

Modification, welche Quarz beim Schmelzen erleidet, hat man folgern zu dürfen geglaubt, daß alle denselben einschließenden Formationen des Erdkörpers nicht auf feurigflüssigem Wege, sondern nur aus wässeriger Lösung entstanden sein können. Nach allem aber, was wir bisher über die Natur der Kieselerde wissen, muß diese Frage noch als eine offene betrachtet werden, besonders da wir die Bedingungen noch nicht kennen, unter denen die aus wässerigen Lösungen sich abscheidende Kieselsäure quarzige Gestaltung annimmt. Bisher ist es noch nicht gelungen, Quarzkrystalle auf künstlichem Wege aus Kieselsäurelösungen unter gewöhnlichen Verhältnissen darzustellen. In der Natur scheint die Abscheidung der quarzigen Kieselsäure unter starkem Drucke geschehen zu sein, was sich aus dem häufig beobachteten Vorkommen von in den Quarzkrystallen eingeschlossener flüssiger Kohlensäure schließen läßt.

Zu den als besondere Mineralien oder technisch unterschiedenen Gesteinen, welche theils nur Varietäten wirklichen Quarzes repräsentiren, theils aus Gemengen anderer Stoffe oder amorpher Kieselerde mit vorwaltend quarziger Kieselerde bestehen, gehören die unächten Topase, der Amethyst, Prasem, Aventurin, Chalcedon mit den Varietäten Carneol, Heliotrop, Chrysopras, ferner der Feuerstein, der Hornstein, Jaspis, Kieselschiefer, Achat u. s. w.

§. 100. Zersetzt man eine nicht zu verdünnte Lösung von kieselsaurem Kalium oder Natrium (Wasserglas) mit einer wässerigen Säure, so scheidet sich die freiwerdende Kieselsäure ($Si O_3 H_2$) in Form einer, je nach der Concentration, welche die Wasserglaslösung hatte, mehr oder minder consistenten Gallerte ab. Auch unlösbare kieselsaure Salze, welche durch wässerige Säuren zersetzbar sind, gelatiniren, wenn man das Pulver derselben einer solchen zersetzenden Einwirkung unterwirft. Höchst homogen, einem Fruchtgelee ähnlich, wird die Kieselgallerte, wenn die Wasserglaslösung beim Zusatz der Säure so verdünnt war, daß die frei gewordene Kieselsäure zuerst gelöst blieb und erst nach einiger Zeit sich ausscheidet. Läßt man die ausgeschiedene Gallerte an der Luft stehen, so verdunstet allmälig das eingeschlossene Wasser, und die Masse schrumpft, während sie sich von der Wand des Gefäßes ablöst, in sich zusammen und erlangt immer größere Consistenz. Man kann sie nach einiger Zeit mit Wasser übergießen, ohne daß dieses anders als auswaschend (das Alkalisalz der zur Zersetzung angewandten Säuren und den Ueberschuß der letzteren ausziehend) wirkt. Durch öftere Erneuerung des Wassers läßt sich das von der Gallerte eingeschlossene Salz fast vollständig entfernen. Ist dies geschehen, und läßt man die Masse dann an der Luft vollends eintrocknen, so zeigt der Rückstand große Aehnlichkeit mit denjenigen in der Natur vorkommenden Formen amorpher Kieselsäure, welche mit dem allgemeinen Namen Opale bezeichnet werden, und als Mineralien je nach der Farbe, einem mehr oder minder lebhaften Farbenspiele und nach sonstigen, hauptsächlich durch Beimischung anderer Körper oder Modificationen in der Structur bedingte Verschiedenheiten, besondere Namen (edler-, gemeiner-, Feuer-, Halb-, Jaspis-Opal, Hydrophan, Hyalith, Menilith, Cacholong ꝛc.) führen. Auch bei näherer Prüfung

läßt sich weder in der Härte, noch im spec. Gew. und andern wesentlichen Eigenschaften eine erhebliche Verschiedenheit zwischen jenen Kunstprodukten und den wirklichen Opalen nachweisen. — Findet, wie es gewöhnlich der Fall ist, die Verdampfung eines Gemisches gallertartiger Kieselsäure oder einer Lösung derselben so statt, daß die Kieselsäure nicht zu einer zusammenhängenden Masse eintrocknet, so bleibt sie als ein weißes staubiges, zwischen den Zähnen knirschendes Pulver zurück, welches mit Wasser übergossen nicht wieder gelatinirt, unter dem Mikroskope als Aggregat durchscheinender, äußerst zarter, unregelmäßig gestalteter Blättchen erscheint. Von thonigen Gemischen unterscheidet es sich u. a. durch mangelnde Plasticität und dadurch, daß es ebenso wenig beim Anfeuchten aufquillt, wie beim Trocknen schwindet; vermöge seiner höchst lockern und feinzertheilten Beschaffenheit kann es eine große Menge Wasser in seine Zwischenräume aufnehmen, oder hat, wie man es agronomisch bezeichnet, große wasserhaltende Kraft, nimmt beim Trocknen aber immer wieder lockere, staubige Beschaffenheit an. Beim Glühen verliert es das Wasser und geht dabei in complicirt zusammengesetzte Säuren über, welche mit dem Namen Polykieselsäuren bezeichnet werden und wahrscheinlich durch Aneinanderlagerung mehrerer Moleküle gebildet werden. Die Formeln $Si_2 O_3 (OH)_2$ $Si_3 O_4 (OH)_4$ $Si_3 O_5 (OH)_2$ $Si_4 O_7 (OH)_2$ ꝛc. drücken die Zusammensetzung dieser im freien Zustande nicht genau bekannten Polykieselsäuren aus. Alle in der Natur vorkommenden amorphen Kieselsäuren, welche beim Glühen 3—15 Procent Wasser abgeben, scheinen hierher zu gehören. Die bei 100° getrocknete, in Wasser und Säuren ganz unlösliche Kieselsäure, welche beim Glühen gegen 7 Procent Wasser abgiebt, scheint die Säure $Si_4 O_7 (OH)_2$ zu sein. Fast alle in der Natur vorkommenden Verbindungen der Kieselsäure (Silicate) scheinen Salze von Polykieselsäuren zu sein. Beim Glühen gehen alle Kieselsäuren in das Anhydrid über.

Die in den verbreitetsten Gebirgsarten vorkommenden kieselsauren Verbindungen: Feldspath, Hornblende ꝛc. sind mehr oder minder dazu disponirt, unter geeigneten, namentlich den im feuchten Boden obwaltenden, Bedingungen chemische Zersetzungen zu erleiden, wodurch ein Theil der Kieselsäure, sei es nun sogleich unlöslich oder zuerst als wässerige Lösung, und dann aus dieser in Folge der Verdunstung des Wassers in fester Form abgeschieden wird. Dieselbe stimmt in ihren Eigenschaften mit der aus Silicaten künstlich abgeschiedenen Kieselsäure überein; sie ist wie diese amorph, außer wo die uns noch unbekannten besonderen Bedingungen obwalteten, unter denen sich Quarzkrystalle bilden. Blieb sie an dem Orte ihrer Abscheidung, so erscheint sie in inniger Mengung mit den thonigen und sonstigen mehr oder minder feinerdigen übrigen Produkten des Zersetzungsprocesses. Letztere können auch Kieselsäure solchen Ursprungs enthalten, welche von außerhalb in wässeriger Lösung dorthin gelangte. Es ist hiernach und aus der feinvertheilten Beschaffenheit dieser Kieselsäure, vermöge deren sie den Thon bei dessen Fortführung aus seiner primären Lagerstätte durch fließendes Wasser begleitet, leicht begreiflich, daß nicht nur in allen primären Verwitterungserden, sondern auch in

den erdigen Diluvialgebilden, in den Thonen, im Lehme und den Ackererden stets amorphe Kieselsäure enthalten ist, welche als solche durch ihre Löslichkeit in alkalischer Lauge erkannt werden kann.

§. 101. Es gehört ferner hierher die in einer großen Zahl von Pflanzen und in einzelnen thierischen Organismen abgelagerte Kieselsäure. Das Vorkommen von Kieselsäure in den Pflanzen ist längst bekannt. Man war zuerst auf die reichlichen Ablagerungen derselben, theils auf der Oberfläche, theils im Innern einiger Gewächse aufmerksam geworden. Dahin gehören besonders alle Gräser, die Equiseten, Farnkräuter ꝛc. Die allgemein bekannte Anwendbarkeit des Schachtelhalmes zum Poliren von Holz- und anderen Oberflächen beruht auf der großen Menge Kieselsäure und der Art, wie sie, an die organische Structur der Oberhautzellen sich anschließend, gestaltet ist. Das spanische Rohr und das Bambusrohr sind an der ganzen Oberfläche mit einer harten Schicht bekleidet, bestehend aus mit Kieselsäure stark verdickter Inkrustation der Oberhautzellen, so daß sie am Stahl Funken giebt. Die erdigen Ablagerungen (Tabaschir) in den Knoten des Bambusrohres sind fast reine Kieselsäure. Getreidestroh und Grasheu sind im Vergleich etwa zu Kleeheu und andern landwirthschaftlichen Culturgewächsen durch einen am Charakter der Asche leicht erkennbaren reichlichen Gehalt an Kieselsäure ausgezeichnet. Dieselbe beträgt über die Hälfte, ja bis zu zwei Drittel und darüber vom Gesammtgewichte der Asche. Größere Quantitäten von Grasheu oder Stroh verbrannt (z. B. bei Feuersbrünsten), geben wegen der höheren Temperatur ein glasig schlackiges Silicatgemisch, welches vermöge seines überwiegenden Kieselsäuregehaltes der Einwirkung wässeriger Säuren ebenso wie gewöhnliches Glas widersteht. Veranstaltet man die Einäscherung mit der Vorsicht, daß die Kieselsäure sich nicht mit den zugleich vorhandenen alkalischen und erdigen Substanzen chemisch verbinden kann, oder indem man die einzuäschernde trockene Substanz in einem bedeckten Tiegel nur eben bis zur Verkohlung schwach glüht, darauf die Kohle mit Salzsäure auskocht, mit Wasser auswäscht und nun erst bei Luftzutritt bis zu vollendeter Einäscherung erhitzt, so zeigt sich die rückständige Asche aus reiner Kieselerde bestehend, und letztere bietet unter dem Mikroskop die ganzen Structurverhältnisse sämmtlicher Oberhautzellen (Spaltöffnungen, Haargebilde und andere Formen) so schön und deutlich dar, wie man sie nur an den ursprünglichen organischen Gebilden selbst beobachten kann. Sachs giebt zur Darstellung derartiger Kieselpräparate eine noch bequemere Methode an; man legt größere Stücke der betreffenden Pflanzentheile auf Platinblech in einen großen Tropfen concentrirter Schwefelsäure und erhitzt über der Flamme; die Säure wird sofort schwarz, es erfolgt eine heftige Gasbildung; man glüht so lange, bis nur die reine, weiße Asche übrig bleibt. Eine gleiche Erscheinung wie die oberirdischen Blatt- und Stengelgebilde zeigen auch die Wurzeln. Die Kieselsäureincrustationen von Zellmembranen beschränken sich nicht, wie bei den Gräsern, wo dies allerdings überwiegend der Fall ist, auf die Oberhautgebilde, kommen vielmehr auch in den Zellen des Holzkörpers, der Markstrahlen und selbst

des Markes vor; auch ist das Auftreten der an die organische Gestaltung sich anschließenden Kieselsäure in den Pflanzen keineswegs auf vereinzelte Pflanzenfamilien beschränkt. Man hat bereits Repräsentanten von mehr als 40 Pflanzenfamilien aus dem Bereiche aller Klassen des Pflanzenreichs nachweisen können, in denen Kieselsäure-Incrustationen (oder richtiger gesagt: Infiltration) der Zellmembran vorkommen. Aufmerksam gemacht durch die von Kindt beobachteten Kieselsäuregebilde auf den Blättern vieler Pilea-Arten, sah sich Wide veranlaßt, die Brennhaare der zu derselben Familie (Urticeen) gehörigen Nesseln ebenfalls auf Incrustation mit Kieselsäure zu untersuchen; er fand die Vermuthung bestätigt, und erweiterte die Beobachtung dahin, daß die Brennhaare der Loasen ebenso wie diejenigen der Nesseln mit Kieselsäure ausgekleidet sind, ferner die Haare nicht nur mehrerer sonstiger, zu den Urticeen gehörigen Gattungen (Ulmus, Parietaria), sondern auch bei Compositen (Blätter von Helianthus annuus, Solidago altissima), bei Rosaceen (Spiraea ulmaria), bei Rubiaceen (Galium Mollugo). Dies führte ihn weiter auf die Nachweisung der Kieselsäureincrustation in den übrigen Zellen der Blattoberfläche bei vielen andern Pflanzen: in der Asche der Epidermis von Ficus australis und Ficus elastica zeigte sich die ganze zusammenhängende Zellstructur unversehrt erhalten. An den Tannen- und Lärchennadeln, sowie an den Blättern vieler unserer gewöhnlichen Laubbäume wurde die Beobachtung gemacht, daß der Kieselsäuregehalt der Oberhautzellen mit der Reife des Blattes zunimmt. Die Cantorinde ist so stark verkieselt, daß die 34,4 Procent Aschenbestandtheile, welche sie enthält, zu mehr als 96 Procent aus Kieselsäure bestehen. Bei der Rinde der Buchen (Fagus silvatica) fand Wide zwar nur die äußerste dünne Schicht, aber in ausgezeichneter Weise, und nicht nur am Stamme, sondern auch an der ganzen Verzweigung verkieselt, und spricht die gewiß sehr begründete Ansicht aus, daß die Rinde und somit die darunter liegenden Zellen durch diese Kieselschicht vor den zerstörenden Einwirkungen der Atmosphärilien geschützt sei, ebenso wie bei den Nesseln offenbar die spröde glasartige Beschaffenheit der Brennhaare dadurch bedingt ist. Bei andern Bäumen aus der Familie der Cupuliferen (Eiche, Weißbuche, Kastanie) zeigte sich dieselbe Erscheinung viel schwächer wie bei der Haselnuß, oder nur auf einzelne verkieselte Zellen beschränkt. Der Buche ähnlich verhielt sich Acer Pseudoplatanus und Acer rubrum. Ein vollständiges Kieselskelett des Rindengewebes (es ist wohl nur die Cuticularparthie der Rinde gemeint) konnte beim Maulbeerbaum, der Ulme und verschiedenen Artocarpeen dargestellt werden. Zu den überraschendsten Resultaten dieser Versuchsreihe gehörte endlich das Auffinden organisch-gestalteter Kieselsäure in verschiedenen Bastzellen, welche wegen ihrer Länge, Geschmeidigkeit und Festigkeit als Gewebsmaterial dienen, namentlich in Leinwand und Hanf, auch in Urtica dioica, ebenso in den durch Festigkeit ausgezeichneten Fasern des neuseeländischen Flachses (Phormium tenax) und der Agave americana. Die auf geeignete Weise isolirte Kieselsäure aus den Fasern eines alten Blattes von Phormium tenax erschien wie ein aus Glas gefertigtes Modell der Faser.

Ob und welche physiologische Bedeutung die nur geringe Bruchtheile eines Procentes vom Gewichte der trockenen Substanz betragende Kieselsäure habe, besonders wenn sie in inneren Zellgebilden, z. B. in der Bastfaser, organisch gestaltet auftritt, kann vorläufig nur Gegenstand von Vermuthungen sein. Weit mehr sind wir zu bestimmten Ansichten über die Bedeutung der mit den Wandungen der Oberhautzellen verwachsenen, die Zellen gewissermaßen austapezirenden, Kieselsäure berechtigt. Sie trägt hier offenbar wesentlich dazu bei, den Zellorganen einen wirksamen Schutz gegen die Atmosphärilien, überhaupt gegen äußere Einwirkungen, zu geben. Es hält nicht schwer, dies für jeden besonderen Fall, z. B. an den langen dünnen Blättern der Gräser, welche eines solchen besonderen Schutzes nach Maßgabe ihrer Dimensionsverhältnisse und dem dadurch gesteigerten Angriff von Wind, Regen ꝛc. bedürfen, zu motiviren. Bei den Equiseten dient die verhältnißmäßig stark entwickelte Kieselzellschicht an der ganzen Oberfläche des Stengels, neben dem sichern Abschluß der innern Zellpartheien gegen äußere Angriffe, dazu, dem Stengel die Starrheit und Festigkeit zu geben, die ihm eigen ist. Es ist oft die Ansicht ausgesprochen worden, daß die Kieselsäure eine gleiche Bedeutung für den Halm des Getreides habe, jedoch ist durch viele Versuche nachgewiesen, daß die Widerstandsfähigkeit des Getreides gegen das Lagern nichts mit dem mehr oder minder großen Gehalte desselben an Kieselsäure zu thun hat.

Bei der Verwesung pflanzlicher Reste können die Kieselsäureablagerungen in der Zelle intact bleiben, während die organische Zellsubstanz und ihre Form zerstört wird. Die mikroskopische Untersuchung solcher Verwesungsprodukte findet daher häufig die ehemaligen Kieselzellen so unverändert wieder, daß noch die zartesten Structurverhältnisse daran unterschieden werden, zumal wenn die begleitenden kohligen Substanzen durch geeignete, d. h. der Verglasung der Kieselsäure vorbeugende Einäscherung zerstört und darauf die sonstigen Aschenbestandtheile durch Auskochen mit starker Salzsäure entfernt sind.

Zu den interessantesten organischen Bildungen mit Kieselsäureablagerung, bei denen die Kieselsäure der Gestaltung nach eine genaue Ausprägung der Körperoberfläche ist, gehören die Diatomaceen oder sogenannten Kieselinfusorien. Bei der massenhaften Entwickelung dieser Organismen in freien Gewässern, ebenso auch in feuchter Erde, ist es begreiflich, daß unter günstigen Umständen eine Anhäufung ihrer Kieselskelette in größter Ausdehnung stattfinden konnte. Aus dergleichen Infusorienresten besteht der als Putzpulver längst geschätzte Tripel, ebenso das sogenannte Bergmehl, Kieselguhr ꝛc. Manche dieser Gebilde können später von opaliger oder quarziger Kieselsäure infiltrirt, und so zu dichten Kieselsäuremassen, wie im Feuerstein, verdichtet sein. Von den nicht selten, u. a. auch in neueren Alluvialgebilden, auftretenden erdigen Ablagerungen solcher Kieselinfusorienreste hat man mancherlei technische Anwendung gemacht, wozu sie sich theils wegen der feinvertheilten Form der Kieselsäure, theils wegen der amorphen Modification, welche sie repräsentiren, eignen, z. B. zur Glasfabrikation, mit etwas Thonzusatz

zu gebrannten Steinen, die sich durch geringes Gewicht, Schwerschmelzbarkeit und geringes Wärmeleitungsvermögen auszeichnen, und zur Bereitung des Wasserglases.

Agronomisches Interesse bieten die im Meere lebenden Kieselinfusorien, sofern hieraus das Vorkommen der charakteristisch geformten Kieselpanzer derselben im Guano sich herleitet. Außer im Peru-Guano habe ich sie auch, wenn auch nur in geringer Menge in dem Mejillones-Guano gefunden. Man findet sie am leichtesten auf, wenn man den Guano mit hinreichendem Zusatze von Salpetersäure einäschert und die Asche mit Salzsäure auszieht; der feinere Theil des zurückbleibenden, nur 1 bis 2 Procent vom Gewichte des Guanos betragenden Sandes wird abgeschlämmt und nachdem er sich sedimentirt hat, unter das Mikroskop gebracht. Durch diese Prüfung war Schulze einmal im Stande, bei einem Knochenmehl, welches wegen seines über 5% betragenden Stickstoffgehaltes gerühmt war, eine Verfälschung mit Guano sicher zu constatiren.

Auch bei Organismen von unzweifelhaft thierischem Charakter kommt Kieselsäure als Material der nach bestimmtem Typus geformten festen Körperhülle vor; ganz besonders ist dies der Fall bei den Spongien und bei einzelnen Foraminiferen. Ueber das sonstige Vorkommen von Kieselsäure im Thierkörper wissen wir im Allgemeinen nur soviel, daß es ein ziemlich constantes, aber nur auf kleine Mengen beschränkt ist, und selbst da, wo die Asche einzelner Organe, z. B. bei den Federn der Vögel, einen großen Procentgehalt an Kieselsäure zeigt, hat man darin keine geformten Ablagerungen derselben finden können. Der Gehalt des Trinkwassers an Kieselsäure würde schon zu einer Erklärung über das Vorhandensein derselben im Blute genügen.

§. 102. Unter den physikalischen Eigenschaften der amorphen Kieselsäure gegenüber der quarzigen ist neben den durch die Structur bedingten am hervorragendsten das spec. Gewicht: während wir dieses für den Quarz zu 2,649 bis 2,661 kennen gelernt haben, ist es bei der aus Silicaten künstlich abgeschiedenen, ebenso bei der Kieselsäure der Infusorienpanzer nur 2,2.

Ein chemisches Unterscheidungsmerkmal für beide Kieselsäureformen liegt in dem ungleichen Grade der Löslichkeit derselben in Alkalien und in der Heftigkeit, womit sie von Flußsäure afficirt werden, ferner in dem Verhalten zu Wasser und zu Kalkwasser. Die krystallisirte Kieselsäure wird in derben Stücken, z. B. als grobkörniger Quarzsand, selbst von kochender concentrirter Kalilauge kaum merklich angegriffen; fein gepulvert löst sie sich in kochender verdünnter Kalilauge nur äußerst wenig, noch weniger in einer Lösung von kohlensaurem Kalium, verglichen mit der Reichlichkeit und Schnelligkeit, womit amorphe Kieselsäure von diesen Agentien angegriffen wird. Quarzpulver löst sich in concentrirter wässeriger Flußsäure langsam und ruhig, ohne erhebliche Wärmeentwickelung, während beim Eintragen von amorpher Kieselsäure in solche Flußsäure starke Erwärmung und Aufbrausen erfolgt. Beim Erhitzen mit Fluorammonium wird die amorphe Kieselsäure viel leichter und reichlicher verflüchtigt, als

die kryſtalliniſche. Mit der Concentration der Alkalilauge und der Temperatur ſteigert ſich die Löslichkeit der amorphen Kieſelſäure in einem ſolchen Grade, daß Infuſorienerde und Kali-, reſp. Natronlauge in verſchloſſenen eiſernen Gefäßen bei einer bis zu mehreren Atmoſphären Spannkraft geſteigerten Temperatur erhitzt eine concentrirte Löſung von Kali- reſp. Natron-Waſſerglas geben.

§. 103. Je nachdem man beim Zerſetzen einer Löſung von kieſelſaurem Alkali mittelſt einer Säure auf die eine oder andere Weiſe verfährt, ſcheidet ſich ein mehr oder minder großer Theil der Kieſelſäure als Gallerte ab, während der übrige Theil gelöſt bleibt, oder ſie bleibt vollſtändig gelöſt. Iſt die Löſung des kieſelſauren Alkalis nicht zu dickflüſſig, und miſcht man mit derſelben die zur Zerſetzung dienende Salzſäure auf einmal, oder gießt man die Löſung des kieſelſauren Alkalis in die Säure, ſo ſcheidet ſich keine Kieſelſäure ab; kommt aber die Säure tropfenweiſe zu der Löſung des kieſelſauren Alkalis, ſo ſcheidet ſich die Kieſelſäure gallertartig ab, und zwar um ſo vollſtändiger, je concentrirter die Löſung war. Kohlenſäuregas und zweifach kohlenſaure Alkalien fällen die nicht zu verdünnte Löſung der kieſelſauren Alkalien, ſo daß ſie wie Stärkekleiſter gelatinirt; in verdünnten Löſungen bleibt dagegen beim Ueberſättigen mit Kohlenſäure die Kieſelſäure gelöſt. Aus den durch Zuſatz von Säure zu kieſelſaurem Alkali erhaltenen Löſungen der Kieſelſäure wird dieſe durch Ammoniak und kohlenſaures Ammonium vollſtändig gefällt. Auf dem Wege der Dialyſe kann man die Salzſäure vollſtändig von der Löſung der Kieſelſäure trennen und ſo eine reine Löſung von Kieſelſäure erhalten.

Mit der eben erwähnten Darſtellung einer rein wäſſerigen Kieſelſäurelöſung auf dem Wege der Dialyſe hat es folgende Bewandniß: Bei ſeinen Verſuchen über die ungleiche Schnelligkeit, womit die Löſungen verſchiedener Salze und anderer feſter Stoffe in reines Waſſer, oder das ſonſtige Löſungsmittel, womit ſie in Berührung ſind, diffundiren (d. h. ſich gleichmäßig mit der Flüſſigkeit miſchen), hatte Th. Graham bemerkt, daß die Diffuſion von Salzen in gallertartige Subſtanzen (Leimgelee, Stärkekleiſter, coagulirtes Eiweiß, Pergamentpapier) und alſo auch durch dieſelben faſt mit derſelben Geſchwindigkeit vor ſich geht, wie in reines Waſſer, während ſie den in Waſſer ſehr wenig diffuſiblen Subſtanzen den Durchgang faſt vollſtändig abſperren, und daß daher, wenn ſolche Gallertſubſtanzen als Scheidewände zwiſchen einem zu diffundirenden Löſungsgemiſch und reinem Waſſer eingeſchaltet ſind, eine partielle oder annähernd vollſtändige Scheidung der gemiſchten Stoffe auch auf Grund und nach Maßgabe ihrer ungleichen Diffuſibilität bewerkſtelligt werden könne. Er unterſchied die diffuſibleren Subſtanzen (Salze, verſchiedene unorganiſche und organiſche Säuren, Zucker, Alkohol ꝛc.) von den ſehr wenig diffuſiblen (gelöſte Kieſelſäure, lösliche Modificationen der Hydroxyde von Aluminium und analogen Metallen, lösliche Stärke, Dextrin, Gummiarten, Caramel, Gerbſäure, Eiweiß, Leim, vegetabiliſche und animaliſche Extractivſubſtanzen), ſofern ſie der Mehrzahl nach zu kryſtalliſiren geneigt ſind, als Kryſtalloïde, die andern, ſofern ſie

ähnlich wie der Leim gallertartige Hydrate bilden können, als Colloïde; den löslichen Colloïden stehen pektöse, d. i. in Wasser unlösliche Modificationen zur Seite. Darauf nun, daß die Colloïde der Diffusion von Krystalloiden kein Hinderniß entgegensetzen, wohl aber der Diffusion von Colloïden, gründet sich die von Graham nachgewiesene Möglichkeit, beiderlei Stoffe, wenn sie gemeinschaftlich in einer Lösung enthalten sind, von einander zu trennen, er nannte eine solche Scheidung Dialyse, und zeigte, daß als Colloïdsubstanz, welche zur Scheidewand zwischen der Lösung und dem zur Aufnahme des Krystalloïds bestimmten Wasser dienen soll, Pergamentpapier sich besonders gut eigne. Wird die eine Mündung eines Glascylinders mit Pergamentpapier umbunden, und in das so vorgerichtete Gefäß (den Dialysator) das zu dialysirende Gemisch eingegossen, so daß es darin eine 10 bis 20 Millimeter hohe Schicht bildet, und nun der Dialysator etwa eben so tief in ein größeres Gefäß, welches das 5- bis 10fache Volumen Wasser enthält, eingesenkt, das äußere Wasser auch wohl öfter erneuert, so bleibt in dem Dialysator die Lösung der colloïden Substanz allein zurück. Bringt man nun eine in überschüssige verdünnte Salzsäure eingegossene Lösung von kieselsaurem Natrium in einen solchen Dialysator, so diffundirt in einigen Tagen alles gebildete Chlornatrium und alle freie Salzsäure in das den Dialysator umgebende Wasser und es bleibt eine reine Lösung von Kieselsäure zurück. Diese Lösung ist klar, farblos, geschmacklos und selbst bei einem Gehalte von 14 Procent Kieselsäure nicht im mindesten zähflüssig; sie läßt sich durch Kochen concentriren; je reiner und verdünnter sie ist, um so länger hält sie sich unverändert; Salzsäure sowie geringe Mengen von Aetzkali oder Aetznatron geben ihr mehr Beständigkeit, aber selbst im vollkommen reinen Zustande wird sie längstens nach einigen Tagen opalisirend, und gesteht dann zu einer farblosen oder schwach opalisirenden, nicht mehr in Wasser löslichen Gallerte; schnell herbeigeführt wird die Coagulation durch die geringste Menge einer Lösung von kohlensaurem Alkali oder einer kohlensauren Erde, aber nicht durch Aetzammoniak, neutrale oder saure Salze, Schwefel-, Salpeter- oder Essigsäure; langsam durch eingeleitete Kohlensäure; nicht durch Alkohol, Zucker, Gummi oder Caramel, wohl aber durch Leim und die löslichen Modificationen von Thonerde und Eisenoxyd. Die Lösung reagirt schwach sauer. Diese gelöste Kieselsäure scheint die Zusammensetzung $Si O_4 H_4$ zu haben.

Was hier von den Eigenschaften der löslichen Kieselsäure angeführt ist giebt uns keinen Aufschluß darüber, auf welche Weise in den Ackererden, im Lehm ꝛc. die Löslichkeit der aus solchen Erdgemischen in den Wasserauszug übergehenden Kieselsäure vermittelt ist. Wir müssen entweder annehmen, daß nicht sowohl lösliche freie Kieselsäure, als vielmehr ein kieselsaures Alkalisalz, ähnlich wie das durch Digeriren von amorpher Kieselsäure mit einer Lösung von kohlensaurem Alkali entstehende, vorhanden sei, oder daß noch unbekannte Verhältnisse hier und noch mehr bei dem Vorhandensein einer dem begleitenden Alkali mehr als entsprechend großen Menge Kieselsäure, z. B. in dem Wasser des Geisers auf Island (dasselbe enthält in 1000 Theilen 0,51 Kieselsäure und nur

0,194 kohlensaures Natrium, außerdem 0,25 Kochsalz, 0,11 schwefelsaures Natrium und geringe Mengen anderer nicht in Betracht kommender Stoffe), obwalten mögen. Jedenfalls ist der Wasserauszug aller fruchtbaren Erden so reich an Kieselsäure, daß es hiernach nicht der Annahme eines besonderen, den Wurzeln der Gräser und anderer Kieselpflanzen zukommenden Vermögens, durch etwaige Abscheidung einer geeigneten Flüssigkeit Kieselsäure löslich zu machen bedarf, um die von solchen Pflanzen assimilirte Kieselsäuremenge zu erklären. Enthält ein Boden keine lösliche Kieselsäure oder Verbindungen, aus denen ausreichende Mengen derselben sich fortgesetzt bilden können, so ist derselbe ohne Beigabe eines solchen Mangel abhelfenden Düngers zur Cultur von Gras und Getreide nicht geeignet, und es ist wohl denkbar, daß manche überhumose Bodenarten, wenn sie durch Auffahren von Sand zu wesentlich gesteigerter Ertragsfähigkeit gebracht werden, dies nicht ausschließlich der allerdings wesentlich mechanischen Verbesserung, sondern zugleich jenem Umstande verdanken, vorausgesetzt nämlich, daß der Sand neben quarziger Kieselsäure zur Zersetzung disponirte Silicate oder der Ueberführung in lösliche Form fähige, amorphe Kieselsäure enthält. Auch wird man bei der Erwägung der mannigfaltigen Wirkungen, welche der Mergel in einem dessen bedürftigen Boden hervorbringt, mit an die durch ihn ermittelte Aufschließung der vorhandenen, bis dahin unthätigen Silicate und die aus diesen resultirende lösliche Kieselsäure denken dürfen. — Zu erinnern ist hierbei noch an ein bei Untersuchung von Ackererden leicht zu beobachtendes Verhalten der in den Säureauszug der Erde, selbst wenn diese zuvor geglüht war, übergehenden Kieselsäure: geschieht nämlich die Extraction der Erde mit verdünnter Salzsäure, so ist der Auszug stets kieselsäurehaltig, und zwar um so mehr, je verdünnter die Säure war; wird dagegen eine möglichst concentrirte Säure angewandt, so finden sich in dem Säureauszuge nur geringe Spuren von Kieselsäure.

Aus dem Vorkommen löslicher Kieselsäure in den verwitterten Gebirgsarten und im gewöhnlichen Erdboden erklärt sich der allgemeine Gehalt der Quellwässer an Kieselsäure und ihr Vorhandensein in dem Wasser der Bäche, Flüsse und Seeen. Daß die Menge der Kieselsäure abhängig ist von den Gebirgs- resp. Erdschichten, aus denen das Wasser seine festen Bestandtheile entnimmt, und daher in verschiedenen Wässern sehr ungleich sein wird, ist leicht begreiflich. Der durchschnittliche Gehalt der Quellwässer an Kieselsäure kann zu 1 bis 4 Hunderttausendstel vom Gewichte des Wassers also im Liter Wasser zu 10 bis 40 Milligramm angenommen werden. Da bei der Analyse natürlicher Wässer eine geringe Trübung derselben, woran sich Kieselsäure betheiligt, leicht unbeachtet bleibt, auch während des Abdampfens das Hineinfallen atmosphärischen Staubes, welcher stets viel Kieselsäure enthält, häufig nicht gehörig abgehalten wird, so kann es leicht kommen, daß unter den Resultaten der Analyse die gelöste Kieselsäure mit einem zu hohen Procentgehalte figurirt. Schulze glaubt dies namentlich von manchen über die Zusammensetzung des Meerwassers veröffentlichten Analysen vermuthen zu müssen; das im Rostocker Laboratorium verschiedene Male mit großer

Sorgfalt analysirte Wasser aus der Ostsee bei Warnemünde und Doberan enthielt im Liter nur 0,4 bis 0,5 Milligramm Kieselsäure.

Die genaue Bestimmung des Gehaltes der Ackererden an löslicher Kieselsäure ist darum geradezu unmöglich, weil dieselben sich überhaupt nicht an löslichen Stoffen ganz erschöpfen lassen, wenn man sie auch mit so großen Wassermengen extrahirt, wie sie für die Untersuchung bewältigt werden können, Man muß sich darauf beschränken, durch ein bestimmtes Gewicht der Erde destillirtes Wasser langsam (bei 1000 Gramm Erde in 24 Stunden 1 Liter) hindurchlaufen zu lassen, und zwar mit den Vorsichtsmaßregeln, welche nöthig sind, daß das Abfließen des Wassers keine Unterbrechung durch Verstopfung der Poren erleide, und der Auszug vollkommen klar sei; der Auszug ist in Portionen von bestimmter Menge aufzusammeln und jede derselben genau zu untersuchen, bis sie eine annähernd constante Zusammensetzung zeigen. Aus mehreren derartigen von Schulze angestellten Untersuchungen möge hier dasjenige mitgetheilt werden, was sich auf die in dem Wasserauszuge enthaltene Kieselsäure bezieht.

Es lagen zwei durch unerschöpfliche Fruchtbarkeit ausgezeichnete Erden, nämlich ein Tschernosem aus dem Gouvernement Charkow in Rußland und eine ähnliche Erde von Goldberg in Mecklenburg vor, im Gegensatz zu denselben ein des Mergels bedürftiger Sandboden von einem Felde an der Rostock-Doberaner Chaussee. Je 1000 Gramm dieser Erden wurden in der angegebenen Weise mit destillirtem Wasser von 15 bis 17° C. ausgezogen, und je 1 Liter der nach und nach erhaltenen Auszüge analysirt.

	Reihenfolge der Wasserauszüge von je 1 Liter	Menge des Verdampfungsrückstandes von je 1 Liter Extract	Menge der unverbrennlichen Bestandtheile in je 1 Liter Extract	Menge der Kieselsäure in je 1 Liter Extract	
Tschernosem aus Charkow	1. Portion	2,733 Gramm	1,545 Gramm	0,056 Gr.	in Summa 0,447 Grm. Kieselsäure
	2. "	0,915 "	0,597 "	0,093 "	
	3. "	0,926 "	0,599 "	0,101 "	
	4. "	0,738 "	0,502 "	0,075 "	
	5. "	0,455 "	0,282 "	0,040 "	
	6. "	0,473 "	0,288 "	0,042 "	
	7. "	0,450 "	0,250 "	0,040 "	
Fruchtbare Erde aus Goldberg	1. "	0,578 "	0,235 "	0,032 "	in Summa 0,217 Grm. Kieselsäure
	2. "	0,179 "	0,119 "	0,036 "	
	3. "	0,170 "	0,121 "	0,031 "	
	4. "	0,164 "	0,117 "	0,041 "	
	5. "	0,169 "	0,119 "	0,029 "	
	6. "	0,158 "	0,104 "	0,024 "	
	7. "	0,155 "	0,105 "	0,024 "	

	Reihenfolge der Wasserauszüge von je 1 Liter	Menge des Verdampfungsrückstandes von je 1 Liter Extract	Menge der unverbrennlichen Bestandtheile in je 1 Liter Extract	Menge der Kieselsäure in je 1 Liter Extract	
Magere Erde bei Rostock	1. Portion	0,161 Gramm	0,093 Gramm	0,007 Gr.	in Summa 0,26 Grm. Kieselsäure
	2. "				
	3. "	0,179 "	0,121 "	0,008 "	
	4. "				
	5. "	0,137 "	0,090 "	0,006 "	
	6. "				
	7. "	0,131 "	0,090 "	0,005 "	

Auch säurehaltiger Alkohol kann die aus gewissen Silicaten abgeschiedene Kieselsäure gelöst erhalten, wenn die Zersetzung in jener Flüssigkeit geschieht. A. Winkler machte diese Beobachtung, indem er feines Pulver von Portlandcement in eine Lösung von Salzsäure in Alkohol brachte, bis etwa die Hälfte der Säure neutralisirt war. Er erhielt eine klare, leichtbewegliche und filtrirbare Lösung, welcher Aether etwas von der gelösten Kieselsäure entzog; beim Verdunsten der alkoholischen Lösung an der Luft entstand eine elastische Kieselgallerte, die sich in der Flüssigkeit nicht wieder löste.

§. 104. Während die Kieselsäure bei gewöhnlicher Temperatur kaum saure Eigenschaften zeigt, auch eine mittelst Dialyse erhaltene concentrirte (bis zu 14 Procent haltige) Lösung derselben Lackmuspapier nur schwach röthet, treibt sie bei stärkeren Hitzegraden nicht nur Kohlensäure, sondern auch Salpetersäure und selbst Schwefelsäure aus deren Verbindungen mit Basen aus, da wegen der Flüchtigkeit dieser Säuren, durch die mit der Temperatur gesteigerte Tension ihres Dampfes, ihre Affinität zu Basen gegen diejenige der feuerbeständigen Kieselsäure um so mehr geschwächt wird, je leichter schmelzbar die so entstehenden Verbindungen sind. Amorphe Kieselsäure bildet zwar durch Digeriren mit Kali- resp. Natronlauge ziemlich leicht, sogar beim Kochen mit kohlensaurem Kalium unter Austreibung von Kohlensäure ein Alkalisilicat; diese Verbindungen sind aber so wenig beständig, daß sie durch die schwächsten wässerigen Säuren und selbst durch Kohlensäure zersetzt werden. Ueberhaupt sind alle die Niederschläge, welche sich beim Vermischen der Lösung eines kieselsauren Alkalimetalles mit einem löslichen Metallsalze bilden, durch wässerige Säuren leicht zersetzbar. — Im Allgemeinen ist übrigens zu bemerken, daß über die Bildung kieselsaurer Salze sowie über die Art und Weise ihrer Umsetzung noch vieles unklar ist und daß die Forschung nach dieser Seite hin noch ein großes Gebiet vor sich hat, dessen resultatreiche Bearbeitung geeignet sein wird, viele von den wichtigsten Problemen geologischer Forschung zu lösen.

Was den schon zu wiederholten Malen gebrauchten Ausdruck Sili-

cate betrifft, so bezeichnet man mit diesem Namen kieselsaure Verbindungen im Allgemeinen. Die Zusammensetzung dieser Silicate ist eine sehr verschiedene, da sie, wie bereits oben bemerkt, fast alle Salze der Polykieselsäuren sind. Da wir bei den einzelnen Metallen näher auf die wichtigsten dieser Verbindungen werden eingehen müssen, so mögen hier nur einige allgemeine Bemerkungen über dieselben voraufgeschickt werden.

Die in der Natur vorkommenden Silicate sind theils wasserfrei, theils wasserhaltig. Bei den letzteren ist die Annahme, daß manche derselben auf feurig-flüssigem Wege entstanden seien, nämlich unter einem, die hohe Tension des Wasserdampfes bewältigenden, entsprechend hohen Drucke, ebenso zulässig wie, daß wasserfreie Silicate aus wässerigen Lösungen hervorgegangen seien. Unter den durch Vermittelung von Wasser secundär, nämlich durch Verwitterung aus ursprünglich wasserfreien Silicaten hervorgegangenen Silicathydraten nehmen einzelne, besonders der Thon, unser Interesse überwiegend in Anspruch. Das eingehende Studium, welches wir ihnen in einem späteren Abschnitte bei den Aluminiumverbindungen zu widmen haben, wird uns zugleich Veranlassung geben, auf das in agronomischer Beziehung so höchst wichtige Capitel von der Verwitterung näher einzugehen.

Die Beispiele des Glases mit seinen vielen und mannigfaltigen Abänderungen, ferner der aus der Asche von Brennmaterialien und bei metallurgischen Processen sich bildenden Schlacken, des Porzellans und der sonstigen gebrannten Thonwaaren zeigen, wie leicht und vielseitig Kieselsäure mit basischen Oxyden aller Art zusammenschmelzen oder wenigstens sich zu partiell geschmolzenen (zusammengesinterten) Massen vereinigen könne. Die eigentlich glasigen Verbindungen dieser Art sind unkrystallinisch; das Porcellan besteht aus einem innigen Gemische theils erdiger, theils fein krystallinischer und glasiger unkrystallinischer Substanz. Mitscherlich that zuerst dar, daß viele der natürlichen Silicate durch Zusammenschmelzen ihrer Bestandtheile in dem richtigen Verhältniß mit derselben Krystallinität und anderen Eigenschaften, welche dem betreffenden Mineral zukommen, künstlich dargestellt werden können. Bei den nicht krystallinischen (glasartigen) Silicaten ist es schwer zu beurtheilen, ob sie nach bestimmtem Verhältniß zusammengesetzte Verbindungen oder unbestimmte Gemische solcher sind. Sie zeigen wie andere amorphe Körper beim Erhitzen stetigen Uebergang vom festen in den geschmolzenen Zustand. Werden sie bis zum Erweichen erhitzt und längere Zeit auf dieser Temperatur erhalten, so scheiden sich bei manchen krystallinische Verbindungen ab, welche die glasige Beschaffenheit des ganzen Gemisches mehr oder weniger aufheben (Réaumur'sches Porzellan). Nicht nur in den von färbenden metallischen Oxyden herrührenden Farben, überhaupt im optischen Verhalten, sondern auch im specifischen Gewichte, in der Härte, Schmelzbarkeit ꝛc. namentlich auch in der Angreifbarkeit von Lösungs- und Zersetzungsmitteln zeigen die Silicate nach ihrer Zusammensetzung große Verschiedenheit. Namentlich werden die Verbindungen schmelzbarer, löslicher und zersetzbarer, je größer der Alkaligehalt in ihnen

ist. Mit Kalkerde und Magnesia schmilzt Kieselsäure schwer zusammen; die so dargestellten Verbindungen haben auch nichts Glasartiges, die Schmelzbarkeit und die glasige Beschaffenheit des geschmolzenen Gemisches werden durch Zusatz von Alkalien oder Bleioxyd (Schmelzsatz der gewöhnlichen Gläser) wesentlich erhöht. Aehnlich den Alkalien und Gläsern kann auch die Thonerde (z. B. beim Portlandcement) wirken, während diese gerade in den schwerschmelzbarsten und schwerzersetzbarsten Verbindungen einen Hauptbestandtheil ausmacht.

Der Schwefel.

Zeichen = S, Atomgewicht = 32.

§. 105. Der mit dem Auftreten der antiphlogistischen Theorie als einfacher Körper erkannte Schwefel ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt und hat in der Geschichte der wissenschaftlichen und praktischen Chemie von je her einen hervorragenden Rang behauptet. Sein Vorkommen in den Pflanzen ist zuerst 1781 von Deyeux nachgewiesen.

Das Vorkommen des Schwefels im freien gediegenen Zustande ist ein sehr verbreitetes, alle Gebirgsformationen der Erde von den ältesten bis zu den jüngsten umfassendes, und nicht selten ein solches, daß man mit Sicherheit oder mit einem gewissen Grade von Wahrscheinlichkeit erkennen kann, wie und aus welchen Verbindungen er sich gebildet hat. Den größten Theil nämlich des in den Handel kommenden zu technischer Verwendung bestimmten Schwefels liefert Sicilien, besonders die Gegend von Girgenti, wo er, ebenso bei Urbino und Reggio und vielen andern Fundorten in Italien, den Gyps-, Mergel- und Thongebilden der tertiären Formation angehört. Unter den sonstigen Fundorten desselben sind zu nennen die Solfataren, d. i. schwefelhaltige Ablagerungen an den Kratern erloschener und noch thätiger Vulkane. Außerdem findet er sich in körnigem Gyps, in Kreidemergeln, Kalksteinen des über den Tertiärgebilden liegenden Flötzgebirges; ferner auf verschiedenen Erzgängen, in Trachyten, quarzigen Gesteinen, im körnigen Kalk, Glimmerschiefer und anderen älteren Gebirgsarten. Zu den chemischen Vorgängen, bei denen eine Abscheidung von Schwefel aus Verbindungen desselben stattgefunden hat und gegenwärtig noch geschieht, gehört die Zersetzung von Schwefelmetallen (Kiesen) durch Hitze, das Zusammentreten von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure (wobei sich Wasser und Pentathionsäure bilden), und die durch Einwirkung atmosphärischen Sauerstoffs bewirkte Abscheidung des Schwefels in wässerigen Lösungen von Schwefelwasserstoff. Man findet ihn bald mehr oder minder rein und deutlich krystallisirt, oder in derben krystallinischen Massen, häufig mit anderen Gesteinen, z. B. mit Cölestin, verwachsen, bald mit erdigen Substanzen innig gemengt und dann meistens ohne hervortretende krystallinische Beschaffenheit. — Von den in der Natur vorkommenden Schwefelverbindungen sind manche sehr verbreitet, so namentlich unter den Schwefel-

metallen der Schwefelkies FeS_2, unter den schwefelsauren Salzen Gyps und Eisenvitriol. Außer Eisen kommen auch andere Metalle mit Schwefel verbunden vor; bei einigen, z. B. Kupfer, Blei, Antimon, Queckſilber ꝛc., iſt dieſe Form des Vorkommens die überwiegende. Das Vorhandenſein von Schwefel im lebenden Thier- und Pflanzenkörper, theils als ſchwefelſaure Salze, theils in organiſchen Verbindungsformen, läßt die allverbreitete Gegenwart löslicher Schwefelverbindungen in den Medien und Stoffgemiſchen, aus welchen die lebenden Körper ihre Nahrung entnehmen, vorausſetzen. In der That ſind auch ſolche Verbindungen allenthalben, im Boden, im Dünger, im Quellwaſſer ꝛc. enthalten, und können als Materialien, aus welchen die Organismen ihren Bedarf an Schwefel entnehmen, angeſehen werden.

Die Gewinnung des Schwefels im Großen geſchieht theils und vorzüglich dadurch, daß man den natürlichen Schwefel von den begleitenden ſteinigen reſp. erdigen Beimengungen durch einen Saigerungsproceß (Ausſchmelzen) oder durch Deſtillation trennt; theils aus Schwefelkies, welcher bei Abſchluß der Luft hinreichend ſtark erhitzt, annähernd die Hälfte ſeines Schwefels abgiebt, und Einfach-Schwefeleiſen, d. i. eine Verbindung von Eiſen mit nur halb ſo viel Schwefel zurückläßt, $FeS_2 = FeS + S$. Durch einen nochmaligen Deſtillationsproceß wird der mit 5 bis 15 Procent erdiger Stoffe verunreinigte Rohſchwefel gereinigt. Je nachdem man hierbei die aus dem Deſtillationsgefäße heraustretenden Dämpfe ſich in flüſſiger Form verdichten und in genäßten hölzernen Formen erſtarren läßt, oder die Condenſation derſelben ſo geſchieht, daß ſie ſich in den mit dem Erhitzungsgefäße verbundenen gemauerten Kammern mit kalter Luft mengen und die verdichteten Partikelchen dadurch verhindert werden, zuſammenzufließen, erhält man den Stangenſchwefel des Handels, oder die Schwefelblumen. Auch dieſe beiden Formen des raffinirten Schwefels können noch mit erdigen Subſtanzen, welche bei der Raffination mit den Dämpfen übergeriſſen ſind, verunreinigt ſein, woher es ſich u. A. erklärt, daß bei Vegetationsverſuchen, zu denen man ſich der Schwefelblumen als eines vermeintlich vollkommen reinen Mediums bediente, um darin Pflanzen keimen und wurzeln zu laſſen, eine Zunahme dieſer Pflanzen an unorganiſchen Beſtandtheilen beobachtet wurde. Zu den verunreinigenden Beimengungen, welche zugleich mit dem Schwefel verdampfen, und daher auch durch wiederholte Rectification nur unvollſtändig davon zu trennen ſind, gehören Selen und Arſenik; beide ſind beſonders in dem aus Schwefelkieſen dargeſtellten Schwefel enthalten. Der Arſenikgehalt ſolchen Schwefels verdient um ſo mehr Beachtung, als er in verſchiedene aus dem Schwefel oder mittelſt der von demſelben herrührenden Schwefelſäure dargeſtellte Präparate mit übergeht. Da die Schwefelblumen ſich an der Luft langſam oxydiren und zugleich Waſſerdampf verdichten, ſo zeigen ſie ſich nach längerem Aufbewahren in undicht verſchloſſenen Gefäßen durch einen Gehalt von ſchwefliger Säure und Schwefelſäure ſauer; Auswaſchung mit Waſſer genügt, um ſie davon zu reinigen.

§. 106. In ſeinen phyſikaliſchen Eigenſchaften zeigt der

Schwefel verschiedene Eigenthümlichkeiten. Außer zwei verschiedenen krystallinischen Formen zeigt er noch eine dritte amorphe; diese Formen lassen sich alle auf künstlichem Wege erhalten. Der natürliche Schwefel kommt in rhombischen Octaëdern vor von durchscheinend honiggelber Farbe, fett- oder glasglänzendem Aussehen und muschligem Bruche; das Pulver ist schwefelgelb. Das spec. Gew. ist = 2,07. Die Schmelztemperatur liegt bei 114°,5; bei 111°,5 erstarrt der geschmolzene Schwefel. Krystalle von derselben Form erhält man durch langsames Verdunsten einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff. Die zweite krystallinische Form des Schwefels bildet sich beim Erstarren desselben aus dem geschmolzenen Zustande. Diese Krystalle sind lange, monoklinische Prismen von 1,98 spec. Gew. Läßt man eine Masse geschmolzenen Schwefels in einem der Einwirkung der freien Luft ausgesetzten Gefäße erkalten, so sieht man, wie sich an den Wandungen und auf der Oberfläche, also an den zuerst erkaltenden Stellen, spießige Krystalle ansetzen, welche in den noch flüssigen Theil des Gefäßinhaltes hinein sich vergrößern. Durch Ausgießen des noch nicht erstarrten Theiles treten sie isolirt hervor. Unterbleibt jedoch das Ausgießen, so füllt sich auch der ganze Zwischenraum zwischen denselben nach und nach mit krystallinischem Schwefel, und die ganze Masse bietet nachher keine einzelnen Krystalle, sondern nur krystallinische Structur dar, wie wir sie bei vielen derben Mineralien oder gemengten Gebirgsarten, im Gegensatze zu den in Drusen zusammengehäuften Krystallen im Innern von Hohlräumen finden. Die so erhaltenen Schwefelkrystalle sind zuerst etwas biegsam, durchscheinend und ebenso wie dichte Parthien des aus dem geschmolzenen Zustande erstarrten Schwefels mehr wachs- oder honigfarben als schwefelgelb. Aber nach einiger Zeit zeigen sich zuerst an einzelnen Punkten hellgelbe undurchsichtige Stellen, welche sich nach allen Seiten hin vergrößern, bis die ganze Masse gleichmäßig das Ansehen des gewöhnlichen Stangenschwefels angenommen hat. Dieser Vorgang, welcher auf einer Umlagerung der Theilchen in die rhombische Form beruht, wird durch Einwirkung des Sonnenlichts, noch mehr durch Berührung der Krystalle mit Schwefelkohlenstoff befördert. Bei diesem Vorgange wird so viel Wärme frei, als nöthig ist, die umgewandelte Schwefelmenge um 12°,1 zu erwärmen.

Der amorphe Schwefel unterscheidet sich von den beiden krystallinischen Modificationen außer der mangelnden Krystallinität und dunkleren Färbung auch durch gebundene Wärme, ein spec. Gew. von 1,957, und besonders durch Unlöslichkeit in Schwefelkohlenstoff. Dies Löslichkeitsverhalten giebt uns ein Hülfsmittel, aus Gemengen von amorphem mit krystallinischem Schwefel letzteren auszuziehen.

Ein eigenthümliches Verhalten zeigt der Schwefel beim Erwärmen über seinen Schmelzpunkt. Während er nämlich im geschmolzenen Zustande unter 150° dünnflüssig ist, nimmt er beim Erhitzen über diese Temperatur hinaus eine zähe dickflüssige Beschaffenheit an, welche sich, indem die Farbe von Honiggelb in Rothbraun übergeht, steigert, bis sie gegen 250° ihr Maximum erreicht hat; man kann bei dieser Temperatur das Gefäß umkehren, ohne daß der Schwefel ausfließt. Bei weiterem

Erhitzen wird er zwar bis gegen die Siedetemperatur, welche bei 420°, liegt, wieder dünnflüssiger, die dunkle Färbung nimmt aber noch eher zu als ab. Der allotropische Zustand, welchen der Schwefel jenseits 150° annimmt, kann für einige Zeit auf die gewöhnliche Temperatur übertragen werden, indem man den zähflüssigen Schwefel in eiskaltes Wasser fließen läßt; nach dem Erkalten erscheint er nicht wie der aus dem nur geschmolzenen Zustande erstarrte krystallinische Schwefel gelb und spröde, sondern rothbraun, zähelastisch, knetbar und ohne Spur von Krystallisation. Sich selbst überlassen wird er nach einiger Zeit zum Theil krystallinisch; durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff werden beide Modificationen von einander getrennt. — Auch bei rascher Verdichtung gasförmigen Schwefels mit kalter Luft, wie es bei der Bildung der Schwefelblumen geschieht, können die Theilchen den amorphen Zustand annehmen. — Der aus den wässerigen Lösungen von Schwefelwasserstoff, schwefliger Säure, unterschwefliger Säure, Schwefelalkalien ꝛc. ausgeschiedene Schwefel (Schwefelmilch, präcipitirter Schwefel) hat eine schmutzig-weiße Farbe und ist in Schwefelkohlenstoff nur theilweise löslich.

Alle Modificationen des Schwefels sind in Wasser unlöslich, die krystallinischen lösen sich etwas in Alkohol und Aether, leichter in fetten und ätherischen Oelen, Benzin, Chloroform und ähnlichen Flüssigkeiten. Schwefelkohlenstoff ist als eins der vorzüglichsten Lösungsmittel schon genannt. — Der Schwefel gehört in allen Formen zu den schlechtesten Wärme- und Elektricitätsleitern. Durch Reiben wird er negativ elektrisch. Das spec. Gew. des Schwefeldampfes ist bei 500° = 6,65, bei 1000° = 2,2.

§. 107. Seinem chemischen Verhalten nach steht der Schwefel dem Sauerstoff sehr nahe. Wie dieser verbindet er sich mit fast allen Elementen, mit vielen direct, meistens aber erst bei erhöhter Temperatur. Auch haben seine Verbindungen (der Schwefel ist zweiwerthig) in ihrer Zusammensetzung die größte Aehnlichkeit mit den entsprechenden Sauerstoffverbindungen.

Der Schwefel gilt mit Recht als ein besonders brennbarer und leicht entzündlicher Körper. Seine allgemeine und schon von Alters her bekannte Anwendung als Feuerzeugsmaterial, nämlich als Hülfsmittel zur Mittheilung eines eingeleiteten Verbrennungsprocesses auf andere Brennstoffe gründet sich darauf, daß er schon bei einer noch unter seinem Siedepunkte liegenden Temperatur, ungefähr bei 400°, sich an der Luft entzündet, und durch seine Verbrennung einen Hitzegrad entwickelt, welcher genügt, Holz ꝛc. zum Entflammen zu bringen. Der Schwefel verbrennt mit blauer Flamme zu Schwefligsäure-Anhydrid. Auch schon bei gewöhnlicher Temperatur, besonders bei Gegenwart von Wasser findet eine geringe Oxydation des Schwefels statt, und zwar sowohl bei freiem Schwefel im feinvertheilten Zustande als bei seinen Verbindungen mit Metallen. Feuchte Schwefelblumen nehmen in Berührung mit atmosphärischer Luft bald eine saure Reaction an, welche, nachdem das Ursächliche derselben, nämlich die durch Oxydation gebildete schweflige

Säure resp. Schwefelsäure, durch Auswaschen oder Neutralisation entfernt ist, sich erneuert.

Bedeutung des Schwefels für den Organismus.

§. 108. Der Schwefel gehört zu den Elementarbestandtheilen mancher und darunter besonders derjenigen organischen Verbindungen, welche im Pflanzen- und Thierkörper einen überwiegenden Antheil an den Lebensvorgängen haben. Seine Gegenwart giebt sich durch den bei Fäulnißprocessen hervortretenden Geruch nach Schwefelwasserstoff, ferner dadurch zu erkennen, daß blankes metallisches Silber in Berührung mit vielen organischen Stoffgemischen entweder schon bei gewöhnlicher Temperatur oder noch häufiger beim Erhitzen sich schwärzt, indem sich an der Oberfläche Schwefelsilber bildet. Diese Erscheinung bemerkt man u. a. an dem silbernen Löffel, womit man hartgekochte Eier verspeist, oder welcher im Senftopfe steckte. Auch in Berührung mit kochendem Kohl, mit Zwiebeln und manchem anderen Gemüse schwärzt sich Silber, und verräth dadurch die Gegenwart schwefelhaltiger Verbindungen, welche unter den obwaltenden Umständen eine solche Zersetzung erfahren, daß der Schwefel oder ein Theil desselben an das Silber abgegeben wird. Beschränken wir unsere Betrachtungen über das Vorkommen des Schwefels in der organischen Natur zunächst auf die Pflanzenwelt, so sind unter den durch Schwefelgehalt ausgezeichneten näheren Bestandtheilen der Gewächse besonders die eiweißartigen Stoffe zu nennen. Dieselben gehören allen Pflanzen und allen Organen derselben an. Der Schwefel erscheint danach als ein allgemeiner und wesentlicher Bestandtheil der pflanzlichen Nahrung. Wäre er nur in dieser Verbindungsform vorhanden, so würde die Quantität desselben, deren die einzelnen Gewächse zu ihrer Ernährung bedürfen, mit ihrem Bedarf an Stickstoff parallel gehen. Der Schwefelgehalt der meisten eiweißartigen Stoffe beträgt ungefähr 1 Procent; man fand diese Menge in dem Eiweiß des Kartoffelsaftes, im Pflanzenleim und Pflanzenfibrin (Kleber) des Getreides; die im Legumin, d. i. dem käsestoffartigen Bestandtheile der Hülsenfrüchte gefundene Quantität dagegen ist geringer, indem sie schwankt zwischen 0,3 und 0,8 Procent. — Viel reicher an Schwefel sind diejenigen Pflanzenstoffe, welche den eigenthümlichen scharfen Geruch und Geschmack der Zwiebeln, des Knoblauchs, Senfs, Meerrettigs ꝛc. bedingen, und denen wir in einzelnen Pflanzenfamilien, besonders den Cruciferen und Alliaceen sehr allgemein begegnen. Als die wichtigsten, bis jetzt wenigstens am genauesten erforschten Repräsentanten solcher Schwefelverbindungen (es sei hier nicht weiter untersucht, ob sie in der Pflanze schon fertig gebildet seien, oder erst durch einen Umsetzungsproceß sich aus ursprünglicher Pflanzensubstanz bilden) wollen wir uns das Schwefelallyl oder Knoblauchöl $(C_3 H_5)^2 S$ und das Rhodanallyl oder Senföl $C_4 H_5 N S$ bemerken, von denen das erstere etwas über 28, das andere über 32 Gewichtsprocente Schwefel enthält. Sofern sich die Gegenwart dieser Stoffe in einer

Pflanze durch den Geruch verräth, so ist dies ein Zeichen, daß eine Verflüchtigung derselben stattfindet; wäre diese in jedem einzelnen Zeitmomente auch nur auf ein Minimum beschränkt, so dürfte sie doch während einer ganzen Vegetationsperiode ein bemerkenswerthes Quantum an Schwefel repräsentiren und die in der reifen Pflanze vorhandene Schwefelmenge unzureichend erscheinen lassen, um uns als Maßstab für das auf diesen Elementarbestandtheil bezügliche Ernährungsbedürfniß der Pflanze zu dienen. — Neben den schwefelhaltigen organischen Verbindungen enthalten die Pflanzen auch immer einen Theil des Schwefels in Form schwefelsaurer Salze. Ob dieselben einen directen Antheil an dem vegetabilischen Lebensprocesse haben, oder nur als Material zur Bildung jener Verbindungen bedeutungsvoll sind, wissen wir nicht. Auch ist die quantitative Bestimmung derselben eine ziemlich unsichere, da es dazu der Einäscherung oder anderer vorbereitender Operationen bedarf, welche entweder einen Verlust an Schwefelsäure herbeiführen, oder umgekehrt ihre Menge auf Kosten anderweitig gebundenen Schwefels vergrößern. Unter den verschiedenen Pflanzenorganen scheinen die Samen nur Spuren von schwefelsauren Salzen zu enthalten; der in ihnen gefundene Schwefel giebt daher am genauesten einen Ausdruck für die Menge schwefelhaltiger organischer Substanz. Am reichsten an Schwefel sind die Samen der Cruciferen, besonders diejenigen, welche sich durch Gehalt an den zuvor erwähnten Allylverbindungen auszeichnen. Der Schwefelgehalt des Senfs beträgt etwa 1 Procent, im Rübsamen hat man 0,7 Procent gefunden, Leindotter enthält 0,253, Hülsenfrüchte nur 0,1 und 0,13, Getreide zwischen 0,05 und 0,1. In den Bestandtheilen der Hülsenfrüchte und des Getreides sind uns keine anderen schwefelhaltigen Verbindungen bekannt, als die darin enthaltenen eiweißartigen Stoffe, mit deren Menge die gefundene Quantität von Schwefel auch annähernd übereinstimmt. In solchen z. B. hat man 3,67 Procent Stickstoff gefunden, dies entspricht 23,5 Legumin; nehmen wir nun in letzterem 0,5 Procent Schwefel an, so berechnet sich der gesammte Schwefelgehalt des Legumins zu 0,117, was mit dem Procentgehalte der ganzen Erbsen an Schwefel nahe übereinstimmt.

Da in der atmosphärischen Luft und ihren wässerigen Niederschlägen normal keine Schwefelverbindungen enthalten sind, sich vielmehr der Luft nur je nach besonderen localen Bedingungen beimischen, so sind die Gewächse im Allgemeinen für ihren Bedarf an Schwefel auf den Boden, resp. Dünger, angewiesen. Sie empfangen ihn hier wahrscheinlich nur in Form löslicher schwefelsaurer Salze. Letztere gehören zu den allgemein über die ganze Erde verbreiteten Mineralsubstanzen, und außerdem ist in dem gleichfalls allverbreiteten Schwefelkies ein Material zu fortgesetzter Neubildung derselben gegeben. Ueber die Beziehungen der verschiedenen Schwefelverbindungen zur Pflanzenernährung werden wir später näher einzugehen Veranlassung haben.

Wenn man Beobachtungen über die Wirkung freien Schwefels auf die Gewächse gemacht hat, so ist dabei wohl zu unterscheiden, ob der Schwefel, sei es nun rein oder als Gemengtheil eines andern Dünger-

gemisches, dem Boden einverleibt, oder ob er in einer solchen Weise applicirt wird, daß er an der Oberfläche der Pflanze haften bleibt. Im ersteren Falle ist, wenigstens sofern er sich im feinvertheilten Zustande befindet, eine allmälige Umbildung desselben in Schwefelsäure und schwefelsaure Salze vorauszusetzen, und darin der Gesichtspunkt zu finden, wonach die directe oder durch Ammoniakbindung ꝛc. vermittelte düngende Wirkung beurtheilt werden muß. Die andere Art der Verwendung des Schwefels bei der Pflanzencultur geschieht, um durch dieselbe einzelne der gefährlichsten parasitischen Feinde der Gewächse, nämlich Milben und Schimmel zu bekämpfen. Besonders gegen die Traubenkrankheit haben sich die Schwefelblumen sehr bewährt. Auch gegen andere durch Pilze hervorgebrachte Krankheiten der Gewächse würden sich die Schwefelblumen gewiß wirksam erweisen, wenn sich nicht ihrer Applicirung an den erkrankten Pflanzen zu große Schwierigkeiten entgegenstellten. In kleineren Verhältnissen, besonders bei der Gartencultur, ist das von Schulze sehr viel benutzte Fünffach-Schwefelcalcium zu empfehlen. Die Pflanzen werden mit einer Auflösung des Präparates in Wasser (etwa 1 : 20) fein bespritzt, am einfachsten mittelst einer in die Flüssigkeit getauchten und darauf ausgeschwenkten scharfen Bürste: hält man diese gegen die zu überstäubende Oberfläche, und fährt mit einem harten Gegenstande über die angefeuchteten Borsten hin, so spritzt von diesen die Flüssigkeit in Form eines äußerst feinen Staubes, welcher sich dicht auf die Blätter legt; das Schwefelcalcium zersetzt sich sofort an der Luft so, daß Schwefel abgeschieden wird, und an den Blättern als ein sichtbarer feiner Ueberzug haften bleibt.

Im Thierkörper nimmt der Schwefel an allen wichtigen Stoff-Bildungen und Umsetzungen Theil. Er gehört zu den Elementarbestandtheilen der meisten stickstoffhaltigen organischen Verbindungen des thierischen Organismus. Bei einigen derselben, z. B. dem Horngewebe (Haare, Hörner, Klauen, Hufe ꝛc.) steigt seine Menge auf 3 ja selbst bis über 5 Procent; die reine Muskelsubstanz enthält 1 bis 1,5, das taurocholsaure Natrium, d. i. der Hauptbestandtheil von der trockenen verbrennlichen Substanz der Galle, 6 Procent Schwefel. Ein Theil desselben wird stets mit den übrigen Produkten des vollendeten Stoffumsatzes durch den Urin aus dem Körper wieder entfernt, und findet sich schon in der Form schwefelsaurer Salze. An dem zeitweiligen Gehalte der Darmgase an Schwefelwasserstoff und an dem Auftreten schwefelhaltiger Hautausdünstungen erkennen wir jedoch, daß die chemische Metamorphose der schwefelhaltigen Bestandtheile des Körpers, wenigstens so weit sie sich auf den Schwefel bezieht, auch einer andern Richtung als dem Unterliegen von Oxydationswirkungen folgen kann. Freier Schwefel als Schwefelblumen oder in der noch feiner vertheilten Form des präcipitirten Schwefels in den Magen und Darmkanal des Thierkörpers gebracht, erfährt hier eine wenn auch beschränkte Absorption, vielleicht in Folge der Bildung eines Schwefelalkalis, und kann sich als sehr wirksames Arzneimittel erweisen.

Verbindungen des Schwefels.

§. 109. Wie bereits oben bemerkt, verbindet sich der Schwefel mit fast allen Elementen. Am bekanntesten sind seine Verbindungen mit Sauerstoff, Wasserstoff und mit vielen Metallen. Diese Metallverbindungen werden als Sulfüre und Sulfide bezeichnet und bilden sich leicht beim Zusammentreten der Metalle mit Schwefel bei erhöhter Temperatur; Antimon und einige andere Metalle verbrennen in Schwefeldampf mit Feuererscheinung zu Schwefelmetallen. Von andern Bildungsweisen der Schwefelmetalle wird später die Rede sein.

Was nun zuerst die Sauerstoffverbindungen des Schwefels betrifft, so sind 7 bekannt, die sämmtlich den Charakter von Säuren haben. Die Namen für diese Säuren sind so gebildet, daß das latinisirte griechische Wort für Schwefel (θεῖον) mit der durch griechische Zahlwörter bezeichneten Anzahl der Schwefelmoleküle verbunden ist, und zugleich so, daß, wenn zwei verschiedene Säuren eine gleiche Zahl Schwefelmoleküle haben, der Name der niedrigeren Oxydationsstufe in der Adjectivform sich auf ige endigt. Von den Säuren des Schwefels nimmt besonders die sauerstoffreichste, also die höchste Oxydationsstufe des Schwefels, die Schwefelsäure unser Interesse in Anspruch.

Die Schwefelsäure (Vitriolöl).

$S O_4 H_2$.

§. 110. Die Schwefelsäure ist zuerst als Produkt der Zersetzung calcinirten Eisenvitriols durch Einwirkung starker Glühhitze bekannt gewesen. Das hierauf sich gründende Verfahren der Darstellung derselben beschrieb schon Basilius Valentius im 15. Jahrhundert. Um die Mitte des 18. Jahrhunderts lernte man zuerst in England ihre Bereitung aus Schwefel durch Uebertragung von Sauerstoff aus Salpetersäure auf die durch Verbrennen von Schwefel gebildete schweflige Säure kennen, woher die nach diesem Princip dargestellte Säure noch immer als englische Schwefelsäure bezeichnet wird, gegenüber der aus calcinirtem Eisenvitriol gewonnenen rauchenden, auch Nordhäuser Vitriolöl genannten, Schwefelsäure.

Vorkommen. Freie Schwefelsäure als sehr verdünnte wässerige Lösung findet sich in einzelnen Gewässern vulkanischer Gegenden: das Wasser des Rio vinagre oder Pasambio, eines mächtigen Baches am Vulkane von Purace im Südwesten von Neu-Granada, enthält nach Bousſingault 0,11 Procent freie Schwefelsäure, daneben 0,09 Procent freie Salzsäure; nach Maßgabe seiner Mächtigkeit berechnet sich die Gesammtmenge dieser Säuren, die mit ihm täglich weggeführt werden, über 60000 Kilogramm (1200 Centner). Fünfmal so reich an Schwefelsäure und gleichfalls salzsäurehaltig ist nach Lévy das Wasser eines

heißen Baches des Paramo de Ruiz, westlich Santa fe de Bogota. Auch am Vulkan von Pasto hat Bouſſingault ſaures Waſſer gefunden; er empfahl es zur Chininfabrikation aus den Chinarinden der nahen Cinchonawälder. Das Vorkommen von Schwefelſäure an den Heerden vulkaniſcher Thätigkeit erklärt ſich aus den gasförmigen Schwefelverbindungen, Schwefelwaſſerſtoff und ſchwefliger Säure, welche zu den Exhalationsbeſtandtheilen der Vulkane gehören. Auch dem ſonſtigen Auftreten von Schwefel in der Natur ſteht die Bildung von Schwefelſäure zur Seite, da er beſonders in dem feinvertheilten Zuſtande, wie er aus ſchwefelwaſſerſtoffhaltigem Waſſer an der Luft ſich abſcheidet, bei fortgeſetzter Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit eine allmälige Oxydation erſt zu ſchwefliger Säure, dann zu Schwefelſäure erleidet. Die auf dieſe Weiſe gebildete Schwefelſäure findet in der Regel raſch Gelegenheit, ſich mit Baſen zu verbinden, weshalb ihr Auftreten im freien Zuſtande gegenüber den häufig vorkommenden Bedingungen ihrer Bildung ein relativ ſo ſeltenes iſt. Es gilt dies namentlich auch von der aus der Verwitterung der Schwefelkieſe hervorgehenden Schwefelſäure, über deren Entſtehungsweiſe beim Schwefeleiſen, beim Eiſenvitriol und beim Alaun das Nähere auseinander zu ſetzen ſein wird. — Ein höchſt merkwürdiges Vorkommen freier Schwefelſäure haben Troſchel und Bödeker als Erzeugniß des Thierkörpers beobachtet, nämlich in dem Speicheldrüſenſecrete der zur Familie der Doliaceae gehörigen Muſcheln, beſonders der im Mittelmeer vorkommenden Dolium galea; das mit langem Rüſſel verſehene Thier ſpritzt die in den großen Speicheldrüſen bereitete ſaure Flüſſigkeit von ſich; dieſelbe enthält neben 1,4 Procent an Baſen (Magneſia, Kali, Natron, etwas Kalk) gebundene Schwefelſäure und ein wenig organiſcher Subſtanz, 0,4 Procent freie Salzſäure und 2,7 Proc. Schwefelſäure. — An Baſen, hauptſächlich Kalk, dann Baryt, Strontian, Magneſia, Kali, Natron, Ammoniak, Eiſenoxydul und Eiſenoxyd, Thonerde ꝛc. gebunden kommt Schwefelſäure vielfach verbreitet in der Natur vor. Das Calciumſalz (Gyps) bildet ganze Gebirgsmaſſen verſchiedener Formationen, und von den andern ſchwefelſauren Salzen ſind einzelne theils durch vereinzeltes Vorkommen in mehr oder minder mächtigen Ablagerungen, theils durch allgemeine Verbreitung in geringeren Mengen ausgezeichnet. Darum gehört gebundene Schwefelſäure auch zu den gewöhnlichen Beſtandtheilen des Bodens und anderer Erdgemenge, ſowie der in der Natur vorkommenden Gewäſſer. Beſonders iſt unter letzteren das Meerwaſſer durch einen bemerkenswerthen (etwa 0,3 Procent betragenden) Gehalt an ſchwefelſauren Salzen ausgezeichnet. Aus ihrer Gegenwart im Boden leitet ſich das Vorhandenſein derſelben in den Pflanzen her, in denen wir allenthalben geringe Mengen antreffen. In wiefern ſie ſich hier an wichtigen Ernährungsvorgängen betheiligen, iſt beim Schwefel bereits beſprochen. Ebenſo gehören ſie zu den nie fehlenden Beſtandtheilen des Blutes und der anderen thieriſchen Säfte, und iſt in Bezug hierauf noch zu bemerken, daß der in organiſcher Verbindungsform als Beſtandtheil der eiweißartigen Subſtanzen des Thierkörpers enthaltene Schwefel, wenn dieſe Stoffe dem vitalen Oxydations-

processe unterlegen sind, sich im Urin als schwefelsaure Alkaliverbindung wieder findet, durch den Urin also eine größere Menge von Schwefelsäure aus dem Körper abgeschieden wird, als in der Nahrung enthalten war.

§. 111. Die Darstellung der Schwefelsäure ist Gegenstand eines Fabrikbetriebes, dessen Großartigkeit einen Ausdruck giebt für die wichtige, umfangreiche und vielseitige Verwendung derselben. Die Bereitungsweise der Säure ist je nach dem verlangten Concentrationsgrade eine verschiedene. Der die wasserärmere Schwefelsäure (rauchende Schwefelsäure oder Nordhäuser Vitriolöl) liefernde Proceß ist den dabei stattfindenden Vorgängen nach der einfachere und soll daher zuerst beschrieben werden, obschon in der technischen Bedeutung diese Säure der andern weit nachsteht. Das Material, woraus die rauchende Schwefelsäure dargestellt wird, ist Eisenvitriol*). Dieses Salz, dessen Zusammensetzung durch die Formel $SO_4 Fe + 7 H_2 O$ ausgedrückt ist, verliert von seinen 7 Molekülen Krystallwasser bei vorsichtigem Erhitzen 6 Moleküle, ohne daß es eine weitere Veränderung erleidet; erhitzt man es aber stärker, so oxydirt sich das Eisenoxydul zu Eisenoxyd auf Kosten von Schwefelsäure, welche indem sie $^1/_3$ ihres Sauerstoffs verliert, zu Schwefligsäure-Anhydrid wird, und als solches sich zugleich mit einem Theile des bei dem Salze noch zurückgebliebenen Wassers verflüchtigt; der Rückstand besteht aus dem gebildeten Eisenoxyde mit der Hälfte der ursprünglichen Schwefelsäure und enthält den Rest des Wassers. Schon während dieser Umsetzung entweicht Schwefelsäure, und bei fortgesetztem Glühen trennt sich diese vollständig von dem Eisenoxyd. Geschieht die Erhitzung in einer mit abgekühlter Vorlage verbundenen Retorte, so verdichten sich die Schwefelsäuredämpfe in der Vorlage; in der Retorte bleibt das Eisenoxyd (eine unter dem Namen Caput mortuum bekannte rothbraune Masse) zurück. Das mit der Schwefelsäure verbundene Wasser beträgt weniger als der Formel $SO_4 H_2$ entspricht; das Destillat ist also anzusehen als Schwefelsäure plus einer mehr oder minder großen Menge Schwefelsäure-Anhydrid, auch befindet sich Schwefligsäure-Anhydrid darin aufgelöst. — Da bei diesem Processe immer nur höchstens die Hälfte von der in dem Eisenvitriol enthaltenen Schwefelsäure gewonnen wird, so ist es bedeutend vortheilhafter, die Oxydation des Eisenoxyduls zu Eisenoxyd durch den atmosphärischen Sauerstoff zu bewirken, indem man gleich bei der Gewinnung des Eisenvitriols durch Eindampfen seiner wässerigen Lösung die atmosphärische Luft möglichst frei darauf einwirken läßt, und bei der Entwässerung (Röstung) des trockenen Salzes für weitere Steigerung dieses Oxydationsprocesses Sorge trägt, so daß es vollständig zu schwefelsaurem Eisenoxyd von der Zusammensetzung $(SO_4)^3 Fe_2$ wird. Dasselbe giebt, wenn es vollkommen trocken in die Retorte

*) Vitriole heißen im Allgemeinen die Verbindungen der Schwefelsäure mit den gewöhnlichen Schwermetallen; also Eisenvitriol = schwefelsaures Eisen, Kupfervitriol = schwefelsaures Kupfer, Zinkvitriol = schwefelsaures Zink ꝛc.

kommt, beim Glühen Schwefelsäure-Anhydrid, zu dessen Aufnahme sich in der Vorlage eine entsprechende Menge von der relativ wohlfeilen englischen Schwefelsäure befindet, so daß nach beendigtem Glühen das Destillat die beabsichtigte Concentration besitzt. Als Retorten dienen flaschenförmige Kruken von gebranntem feuerfestem Thone, in deren Hals thönerne Vorlagen von ähnlicher Form eingeschoben und mittelst Thon lutirt sind. Zwei Reihen solcher Retorten einander gegenüber und drei solcher Doppelreihen übereinander werden durch ein gemeinsames Feuer in einem Galeerenofen, der bis zu 200 Retorten enthält, erhitzt. Jede Retorte faßt $2^1/_2$ Pfund schwefelsaures Eisenoxyd; die Destillation dauert 24 bis 36 Stunden; die Ausbeute beträgt 45 bis 50 Procent.

§. 112. Die Fabrikation der englischen Schwefelsäure beruht darauf, daß auf schweflige Säure, als Verbrennungsprodukt aus reinem Schwefel oder aus Schwefelkiesen (Zweifach-Schwefeleisen $Fe\,S_2$) erhalten, durch Vermittelung von Wasser und von höheren Oxydationsstufen des Stickstoffs die entsprechende Menge atmosphärischen Sauerstoffs übertragen wird. Bei der Verbrennung von Schwefel, selbst in reinem Sauerstoffgas, bildet sich zunächst immer nur (Schwefligsäure-Anhydrid). Soll dieses sich weiter zu Schwefelsäure oxydiren, so kann dies durch directe Einwirkung von Sauerstoff oder atmosphärischer Luft auf wässerige schweflige Säure geschehen; dieser Vorgang ist aber ein viel zu verlangsamter, als daß er zur Schwefelsäurefabrikation nutzbar gemacht werden könnte. Zu beschleunigter Oxydation der schwefligen Säure bedarf es entweder der Vermittelung gewisser, in höherer Temperatur auf ein Gemenge von Schwefligsäure-Anhydrid und Sauerstoffgas durch Contact wirkender Substanzen, z. B. des metallischen Platins (am besten in der Form von Platinschwamm) ꝛc.; oder eine durch schweflige Säure reducirbare Sauerstoffverbindung giebt an jenen Sauerstoff ab. In letzterem Sinne wirkt die Salpetersäure ebenso bei Gegenwart einer hinreichenden Quantität Wasser die Untersalpetersäure. Schwefligsäure-Anhydrid und Salpetersäure von nicht über 1,38 spec. Gewicht reagiren so aufeinander, daß Schwefelsäure und Untersalpetersäure gebildet werden. Letztere für sich allein wirkt nicht weiter auf Schwefligsäure-Anhydrid; kommt aber Wasserdampf zu dem Gasgemenge, so setzt sich die Untersalpetersäure in Salpetersäure und Stickoxyd um ($3\,NO_2 + H_2\,O = 2\,(NO_3\,H) + NO$), so daß diese neugebildete Portion Salpetersäure wiederum eine entsprechende Menge Schwefligsäure-Anhydrid zu Schwefelsäure oxydiren kann, worauf beim Hinzutreten von Wasserdampf der vorige Proceß sich erneuert, und durch Wiederholung des ganzen Vorganges von der ursprünglichen Salpetersäure zuletzt nur Stickoxyd übrig bleibt. Dieses Resultat kann man sich bei fortdauernder Gegenwart einer hinreichenden Menge Wasserdampf in dem Gasgemenge als ein durch keine Reihe von Zwischenvorgängen vermitteltes, also Salpetersäure und schweflige Säure sogleich zu Stickstoffoxyd und Schwefelsäure umgesetzt, denken. Da nun das Stickoxyd durch atmosphärischen Sauerstoff zu Untersalpetersäure wird, so ist leicht begreiflich, daß bei hinreichendem Zutritt von atmosphärischer Luft zu dem Gemenge

durch ein ursprünglich gegebenes Quantum Salpetersäure die Oxydation beliebiger Mengen schwefliger Säure zu Schwefelsäure vermittelt werden können. Der Proceß findet nur praktisch seine Grenze durch die zuletzt eintretende Ueberladung des Gasgemenges mit dem Stickstoff der ihres Sauerstoffs beraubten Luft. Zur Fabrikation der Schwefelsäure nach diesem Princip (wonach, weil es zuerst in England, nämlich 1774 von Roebuck in Birmingham, zur Anwendung kam, das Produkt englische Schwefelsäure heißt) dient als eigentlicher Bildungsherd der Säure eine Reihe zusammenhängender, aus Holz gezimmerter Kammern, welche ganz mit Blei, als einem dem Angriffe verdünnter Schwefelsäure widerstehenden Metalle, ausgekleidet sind, daher Bleikammern genannt. Vor der Hauptkammer befindet sich der zur Verbrennung des Schwefels oder der Kiese dienende Ofen, auf dessen Herd das Material in Stücken unter Eigröße aufgeschüttet wird. Zur Erzeugung der Salpetersäure werden in den Ofen zu gleicher Zeit Kästen gesetzt, welche mit Schwefelsäure und Salpeter (der Billigkeit wegen wendet man Chilisalpeter an) beschickt sind. In der Hauptkammer geht sogleich die Wechselwirkung zwischen den eingetretenen Säuredämpfen, der atmosphärischen Luft und dem Wasserdampf vor sich. Letzterer, aus einem besonderen Dampfkessel entwickelt und mit einer Spannung von 2—3 Atmosphären eintretend, dient zugleich zur Erhaltung der normalen Temperatur von 46 bis 50° und zur innigen Mischung der Gase; er strömt aus Bleiröhren von $2^1/_2$ bis 3 Fuß Länge, welche durch die Decke einmünden, am Ende geschlossen sind, und 1 Zoll vom Ende Ausströmungsöffnungen von 3^{mm} Durchmesser haben. Der verdichtete Dampf mit der bereits gebildeten Säure fällt in der Kammer als Staubregen nieder. Die am Boden angesammelte Säure muß ein spec. Gew. von 1,52 bis 1,56 (entsprechend einem Gehalte von 62 bis 65 Procent Säure) erlangt haben; bei größerer Concentration absorbirt sie Stickoxyd, bei einem spec. Gewicht unter 1,39 (50 Procent Säure) dagegen absorbirt sie schweflige Säure. Um die Schwefelsäure vollständig von salpetriger Säure zu befreien und zu gleicher Zeit den Verlust der letzteren möglichst zu vermeiden, hat Glover eine Vorrichtung eingeführt (Glover's Thurm) in welcher die concentrirte Säure in möglichst innige Berührung mit den frisch aus dem Ofen kommenden Gasen kommt. Eine ausführlichere Beschreibung des ganzen Fabrikationsverfahrens würde hier zu weit führen und ist in technischen Werken nachzusehen. Die in den Kammern gebildete, ungefähr 50 Procent Schwefelsäure-Anhydrid enthaltende Säure ist für manche Verwendungszwecke concentrirt genug, was besonders von ihrer Anwendung zur Aufschließung von Phosphaten (worüber weiter unten) gilt. Die weitere Concentration dieser Kammersäure geschieht in Bleipfannen, bis sie das spec. Gewicht von 1,72 erreicht hat. Weiter kann aber die Concentration in diesen nicht fortgesetzt werden, da von concentrirter Säure das Blei zu stark angegriffen wird. Aus diesem Grunde geschieht die Vollendung der Concentration bis zu dem Grade, womit die Säure gewöhnlich in den Handel kommt (1,83 spec. Gewicht = 92 Procent $SO_4 H_2$) durch Destillation aus Platinretorten. Das aus

der Retorte Ueberdestillirende besteht zuerst aus Wasser mit nur wenig Säure; ist das spec. Gewicht des Destillats auf 1,45 gestiegen, so hat der Rückstand in der Retorte den verlangten Concentrationsgrad von 1,83 spec. Gewicht. Um die concentrirteste Säure zu haben, würde die Destillation fortgesetzt werden müssen, bis der Siedepunkt auf 326° gestiegen ist. Die bei der Destillation übergegangene Säure ist frei von den nicht flüchtigen Verunreinigungen der rohen Säure; durch vorherige Behandlung der letztern mit geeigneten Zerstörungsmitteln kann sie von flüchtigen Verunreinigungen, so namentlich durch etwas schwefelsaures Ammon, welches die Untersalpetersäure zerstört, von dieser, durch Schwefelwasserstoff von Arsenik befreit werden.

Von den genannten Verunreinigungen der käuflichen Schwefelsäure rührt die Untersalpetersäure begreiflicher Weise von dem Fabrikationsmaterial her; sie giebt Veranlassung, daß die mittelst solcher Schwefelsäure bereitete Salzsäure chlorhaltig wird, und kann auch in anderen Beziehungen nachtheilig wirken. Arsenige Säure kommt in die Schwefelsäure von der Verwendung arsenikhaltigen Schwefels oder arsenikhaltiger Kiese; eine damit verunreinigte Säure macht viele andere mittelst derselben dargestellte Präparate arsenikhaltig, so namentlich Salzsäure, Phosphorsäure und den aus dieser dargestellten Phosphor, Weinsäure, Wasserstoffgas ꝛc. Schwefelsaures Blei stammt aus den Bleikammern und Bleipfannen; da es in verdünnter Säure minder löslich ist, als in concentrirter, so giebt es sich zu erkennen durch weiße Trübung, welche nach dem Vermischen der Schwefelsäure mit etwa 3 Theilen Wasser eintritt.

§. 113. Schwefelsäure-Anhydrid, SO_3. Man kann das Anhydrit der Schwefelsäure direct aus trockenem Schwefligsäure-Anhydrid und Sauerstoffgas erhalten, indem das Gasgemenge über schwach glühenden Platinschwamm geleitet wird, ebenso durch Erhitzen einzelner wasserfreier schwefelsaurer Salze, sowie durch Destillation von Schwefelsäure mit Phosphorsäure-Anhydrid. Das gewöhnliche und bequemere Verfahren beruht darauf, daß man rauchende Schwefelsäure in einer Retorte mit stark (durch Umgebung mit Eis) gekühlter Vorlage vorsichtig, d. h. bis zu einer Temperatur, wobei sich noch keine Schwefelsäure verflüchtigt, erwärmt. Das Anhydrid verdichtet sich an den Wandungen der Vorlage zu einer weißen, asbestartig aussehenden Krystallmasse. Der Proceß findet seine Erklärung darin, daß das Nordhäuser Vitriolöl als eine Auflösung von Schwefelsäure-Anhydrid in Schwefelsäure angesehen werden kann, woraus sich jenes wegen seines niedern Siedepunktes schon bei gelindem Erwärmen verflüchtigt.

Das Schwefelsäure-Anhydrid erscheint als weiße, aus zarten sternförmig oder asbestartig gruppirten Nadeln bestehende Krystallmasse, welche sich zwischen den Fingern kneten läßt; sein spec. Gewicht beträgt bei 20° = 1,97. Es scheint in zwei Modificationen von verschiedener Schmelztemperatur und Feuchtigkeit aufzutreten. Unmittelbar nach dem Erstarren schmilzt es schon bei 18°; aber einige Zeit nach dem Erstarren zeigt sich die Schmelztemperatur auf 100° erhöht, wobei es sich zugleich

verflüchtigt und in die erste Modification übergeht. In geschmolzenem Zustande ist es eine farblose (gewöhnlich jedoch durch Gegenwart verkohlter organischer Substanzen dunkel gefärbte) Flüssigkeit und leichtflüssiger als Schwefelsäure; es siedet bei 46° und giebt einen farblosen Dampf. In ganz-trocknem Schwefelkohlenstoff löst sich das Schwefelsäure-Anhydrid zu einer farblosen Flüssigkeit. An der Luft bildet es, da sein Dampf durch Verdichtung von Wasserdampf zu Partikelchen nichtflüchtiger Schwefelsäure wird, dicke weiße Nebel. So lange das Anhydrid noch kein Wasser angezogen hat, röthet es nicht Lackmus, und greift auch andere organische Stoffe nicht an; vermöge seiner großen Affinität zum Wasser aber entzieht es dieses sehr begierig allen Körpern seiner Umgebung und wirkt dann um so heftiger auf dieselben, z. B. die Oberhaut der Finger, zwischen denen man es knetete, oder Lackmuspapier, womit es in Berührung war. Die Wärme, welche beim Zusammentreten von Schwefelsäure-Anhydrid mit Wasser frei wird, ist sehr beträchtlich; beim Zusammenbringen von 1 Gramm Anhydrid mit überschüssigem Wasser werden 420 Wärmeeinheiten frei. Hieraus erklärt es sich, daß Schwefelsäure-Anhydrid, in Wasser gebracht, zischt, wie glühendes Metall. Von erhitztem Aetzkalk, ebenso Aetzbaryt, wird der Dampf des Anhydrids begierig absorbirt, indem unter einer bis zum starken Leuchten gesteigerten Wärmeentwickelung die schwefelsauren Salze dieser Erden entstehen. Phosphor verbrennt in dem Dampfe des Schwefelsäure-Anhydrids, indem er sich mit dem Sauerstoff desselben verbindet und Schwefel abscheidet. Der Dampf zerfällt beim Durchleiten durch eine glühende Röhre in Schwefligsäure-Anhydrid und Sauerstoff. Mit Schwefel giebt das Anhydrid eine braune, eine grüne oder eine blaue Verbindung je nach dem Mengenverhältniß; diese Verbindungen zersetzen sich mit Wasser in Schwefelsäure, Schwefligsäure-Anhydrid und Schwefel. Mit Jod giebt es gleichfalls eine Verbindung; dieselbe ist bei Anwendung von 1 Theil Jod auf 10 Theile Anhydrid schön grün gefärbt und krystallinisch.

§. 114. Was die eigentliche Schwefelsäure, also die Verbindung $SO_4 H_2$, betrifft, so ist zu bemerken, daß die englische Schwefelsäure des Handels nicht die volle Concentration derselben hat, sondern (bei 1,83 spec. Gew.) nur etwa 92 Procent oder noch weniger derselben enthält. Durch Einkochen läßt diese sich so concentriren, daß sie nur noch 1,5 Procent Wasser enthält. Wird diese Säure auf 0° abgekühlt, so scheidet sich die Verbindung $SO_4 H_2$ in großen prismatischen Krystallen ab, welche man durch Abtropfen der Mutterlauge und wiederholtes Schmelzen und Erstarren rein erhält; diese Krystalle schmelzen erst bei 10,5, sind aber sehr geneigt, noch unter dieser Temperatur flüssig zu bleiben; beim Erhitzen in einer Retorte giebt diese Säure etwa 3 Procent Anhydrid und destillirt dann bei 330° mit 1,5 Procent Wasser. Bei gewöhnlicher Temperatur raucht die Säure nicht an der Luft, aber schon bei 30 bis 40° zeigen sich Nebel. Das spec. Gew. dieser Säure ist bei 0° = 1,854, bei 12° = 1,842. — Wird die gewöhnliche käufliche englische Schwefelsäure (die ungefähr 90 Procent der eigentlichen Säure enthält) mit etwas Wasser versetzt und auf 0° abgekühlt, so scheiden sich große, farb-

lose, rhombische Prismen von der Zusammensetzung $SO_4H_2 + H_2O$ ab, die bei 8°,5 schmelzen, beim Erhitzen Wasser abgeben und in die Säure mit 1,5 Procent Wasser übergehen. — Aus der Nordhäuser Schwefelsäure scheiden sich beim Erkalten Krystalle von der Zusammensetzung $S_2O_7H_2$ ab (Pyroschwefelsäure); diese schmelzen bei 35° und zerfallen beim Erwärmen in Schwefelsäure und Schwefelsäure-Anhydrid. —

Beim Vermischen von Schwefelsäure mit Wasser findet stets eine ziemlich bedeutende Wärmeentwickelung statt; diese beträgt z. B. beim Vermischen von 1 Gramm Säure mit überschüssigem Wasser = 149,5 Wärmeeinheiten. 1 Theil Wasser und 4 Theile Schwefelsäure von 0° gemischt zeigen eine Erwärmung auf 100°. Mengt man dagegen dieses Gemisch, nachdem es wieder auf 0° erkaltet ist, mit noch dreimal soviel Schnee, so erkaltet es auf — 20 bis — 25°.

Wer veranlaßt ist, Schwefelsäure mit Wasser zu mischen, darf dabei die nöthigen Vorsichtsmaßregeln nicht versäumen, um sich vor dem durch die Erhitzung des Gemisches leicht stattfindenden Umherspritzen oder dem Zerbrechen von Glasgefäßen, in denen die Mischung eben vorgenommen, zu schützen. Gießt man Wasser in die Schwefelsäure, so ist ein starkes Umherspritzen fast unvermeidlich; man wird, wenn Gemische von Schwefelsäure mit Wasser zu bereiten sind, erstere als dünnen Strahl in das stark umgerührte Wasser fließen lassen.

Der Siedepunkt der wässerigen Schwefelsäure ist abhängig von ihrem Gehalte an Säure. Während die concentrirte Schwefelsäure bei 326° siedet, ist der Siedepunkt einer Säure von 1,833 spec. Gewicht schon auf 268° erniedrigt, bei 1,801 spec. Gew. = 240°, bei 1,699 spec. Gew. = 190°, bei 1,408 spec. Gew. = 127°, bei 1,2 spec. Gew. = 107°, bei 1,1 spec. Gew. = 103°.

Das Verhältniß des spec. Gewichts zur Concentration der wässerigen Schwefelsäure ist aus folgender Tabelle zu ersehen:

Tabelle
über das specifische Gewicht der wässerigen Schwefelsäure bei 15° C.

Spec. Gew.	Gewichtsprocente SO_4H_2	Gewichtsprocente SO_3	Spec. Gew.	Gewichtsprocente SO_4H_2	Gewichtsprocente SO_3	Spec. Gew.	Gewichtsprocente SO_4H_2	Gewichtsprocente SO_3
1,8426	100	81,63	1,816	89	72,65	1,710	78	63,67
1,842	99	80,81	1,809	88	71,83	1,698	77	62,85
1,8406	98	80,00	1,802	87	71,02	1,686	76	62,04
1,840	97	79,18	1,794	86	70,10	1,675	75	61,22
1,8384	96	78,36	1,786	85	69,38	1,663	74	60,40
1,8376	95	77,55	1,777	84	68,57	1,651	73	59,59
1,8356	94	76,73	1,767	83	67,75	1,639	72	58,77
1,834	93	75,91	1,756	82	66,94	1,627	71	57,95
1,831	92	75,10	1,745	81	66,12	1,615	70	57,14
1,827	91	74,28	1,734	80	65,30	1,604	69	56,32
1,822	90	73,47	1,722	79	64,48	1,592	68	55,59

Spec. Gew.	Gewichtsprocente SO_4H_2	Gewichtsprocente SO_3	Spec. Gew.	Gewichtsprocente SO_4H_2	Gewichtsprocente SO_3	Spec. Gew.	Gewichtsprocente SO_4H_2	Gewichtsprocente SO_3
1,580	67	54,69	1,342	44	35,82	1,1516	21	17,14
1,568	66	53,78	1,333	43	35,10	1,144	20	16,32
1,557	65	53,05	1,324	42	34,28	1,136	19	15,51
1,545	64	52,24	1,315	41	33,47	1,129	18	14,69
1,534	63	51,42	1,306	40	32,65	1,121	17	13,87
1,523	62	50,61	1,2976	39	31,83	1,1136	16	13,06
1,512	61	49,79	1,289	38	31,02	1,106	15	12,24
1,501	60	48,98	1,281	37	30,20	1,098	14	11,42
1,490	59	48,16	1,272	36	29,38	1,091	13	10,61
1,480	58	47,34	1,264	35	28,57	1,083	12	9,79
1,469	57	46,53	1,256	34	27,75	1,0756	11	8,98
1,4586	56	45,71	1,2476	33	26,94	1,068	10	8,16
1,448	55	44,89	1,239	32	26,12	1,061	9	7,34
1,438	54	44,07	1,231	31	25,30	1,0536	8	6,53
1,428	53	43,26	1,223	30	24,49	1,0464	7	5,71
1,418	52	42,45	1,215	29	23,67	1,039	6	4,89
1,408	51	41,63	1,2066	28	22,85	1,032	5	4,08
1,398	50	40,81	1,198	27	22,03	1,0265	4	3,26
1,3886	49	40,00	1,190	26	21,22	1,019	3	2,445
1,379	48	39,18	1,182	25	20,40	1,013	2	1,63
1,370	47	38,36	1,174	24	19,58	1,0064	1	0,816
1,361	46	37,55	1,167	23	18,77			
1,351	45	36,73	1,159	22	17,95			

Der Gebrauch dieser (von Bineau entworfenen) Tabelle empfiehlt sich, um mittelst des (aräometrisch leicht zu bestimmenden) specifischen Gewichtes den Concentrationsgrad einer Schwefelsäure zu finden. Wenn es sich darum handelt, eine Säure von gegebener Concentration auf einen bestimmten Grad zu verdünnen, so berechnen sich die dazu erforderlichen Wassermengen analog der bei der Salpetersäure gegebenen Anleitung.

§. 115. Der chemische Charakter der Schwefelsäure ist nach verschiedenen Richtungen hin ein so hervorragender, daß sie sowohl für wissenschaftlich chemische Forschungen, wie für das technische Gebiet in weitester Ausdehnung sich eine große Bedeutung erworben, und namentlich auch der Landwirthschaft dienstbar gemacht hat. Unter ihren Eigenschaften kommen hauptsächlich in Betracht: die große Begierde Wasser anzuziehen und mit Basen Salze zu bilden, in welcher letzteren Beziehung sie alle übrigen wässerigen Säuren übertrifft, so daß sie als die stärkste unter denselben gelten kann. Bemerkenswerth ist ferner die zersetzende Kraft, welche sie auch noch in anderem Sinne, als demjenigen ihres stark sauren Charakters auf viele, besonders organische Stoffe, ausübt, wobei sie sich nicht selten mit jenen und ihren Zersetzungsprodukten zu neuen Verbindungen combinirt, auch wohl selbst eine Zersetzung erleidet. Die Neigung der Schwefelsäure, Wasser anzuziehen, macht sie zu einem oft

benutzten Hülfsmittel, Gase zu trocknen, und durch fortgesetzte Bindung des in einem abgeschlossenen Raume sich bildenden Wasserdampfes die Verdampfung von Wasser aus wässerigen Lösungen in einem solchen, sei es nun lufthaltigen oder zum Zwecke beschleunigter Verdampfung luftleer gemachten, Raume zu ermöglichen, ebenso um pulverförmige und andere hygroscopische Körper vor Anziehung von Feuchtigkeit zu schützen, indem man sie in einem Gefäße aufbewahrt, worin sich Schwefelsäure befindet. Daß für solche Verwendungen die Schwefelsäure sich um so wirksamer erweist, je concentrirter sie ist, ist selbstverständlich, es darf nur nicht die rauchende Säure angewandt werden, da das von dieser abdunstende Anhydrid das zu trocknende Gas verunreinigen resp. die in den zu trocknenden Raum gebrachten Stoffe chemisch afficiren würde. Die käufliche englische Schwefelsäure ist für die meisten Zwecke hinreichend concentrirt, und erweist sich auch selbst, nachdem sie etwas Wasser angezogen hat, noch wirksam genug.

Die Anwendung der Schwefelsäure in der chemischen Technik ist eine sehr ausgedehnte und wird durch den verhältnißmäßig niedern Preis sehr begünstigt. Sie dient z. B. zur Darstellung der Phosphorsäure, Salpetersäure, Salzsäure, Essigsäure, indem sie diese aus ihren Verbindungen abscheidet; auch können die bei diesen Zersetzungen gebildeten schwefelsauren Salze das nächste eigentliche Ziel der Fabrikation sein, z. B. wenn aus Kochsalz und Schwefelsäure schwefelsaures Natrium dargestellt wird, welches als Material zu weiteren ausgedehnten Fabrikationen (Soda und was hieran sich weiter anschließt) dient, so daß die Schwefelsäurefabrikation als einer der wichtigsten Ausgangspunkte für das weite Bereich chemischer Technik und Industrie erscheint.

In der Wirkung zur Abscheidung anderer Säuren wird, sofern diese bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur flüchtig sind, die Schwefelsäure durch ihren relativ höheren Siedepunkt, bei anderen durch die Unlöslichkeit der Verbindung, welche sie mit der betreffenden Basis bildet, unterstützt; letzteres kommt z. B. bei der Darstellung der Phosphorsäure aus dem phosphorsauren Calcium, ebenso der Weinsäure, der Citronensäure ꝛc. aus deren Calciumsalzen in Betracht. Bei höheren mehr oder minder jenseits ihres Siedepunktes liegenden Temperaturen muß sie umgekehrt hitzebeständigen Säuren, z. B. der Phosphorsäure und der Borsäure, weichen. Selbst noch in sehr verdünntem Zustande zeigt die Schwefelsäure sauren Geschmack und färbt Lackmuspapier roth.

§. 116. Wie sich schon aus der Zusammensetzung der Schwefelsäure ergiebt, ist sie eine zweibasische Säure, kann also saure und neutrale Salzen bilden. Außer diesen Salzen bildet sie auch manche basische, von denen sich besonders die Eisensalze vor den neutralen und sauren durch Unlöslichkeit auszeichnen. — Unter den neutralen Salzen der Schwefelsäure ist besonders das Baryumsalz durch einen an Unlöslichkeit grenzenden Grad von Schwerlöslichkeit ausgezeichnet, weshalb seine Darstellung als das vorzüglichste Mittel zur Erkennung und quantitativen Bestimmung der Schwefelsäure benutzt wird. Dem schwefelsauren Baryum kommt in der Schwerlöslichkeit am nächsten das schwefelsaure Blei; beiden

steht das Strontiumsalz und noch mehr das Calciumsalz in dieser Beziehung nach. Die Salze der Schwefelsäure mit den stärksten Basen vertragen die höchsten Hitzegrade, ohne sich zu zersetzen; von der Zersetzung anderer Salze sind bereits in dem Capitel von der Darstellung der rauchenden Schwefelsäure Beispiele angeführt. Beim Glühen mit Kohle zersetzen sich sämmtliche schwefelsaure Salze, so daß entweder ein Schwefelmetall zurückbleibt, oder Schwefligsäure-Anhydrid und Metalloxyd gebildet werden. In Berührung mit faulenden organischen Stoffgemischen geht eine ähnliche Zersetzung vor sich; dieselbe gehört zu den häufig vorkommenden und daher unser Interesse vielfach in Anspruch nehmenden Naturprocessen.

Die Zersetzbarkeit der Schwefelsäure unter dem Einfluß höherer Temperatur in Schwefligsäure-Anhydrid und Sauerstoff wird sehr gesteigert durch Gegenwart oxydirbarer Substanzen, welche dabei oxydirt werden; das Oxydationsprodukt ist dabei häufig ein schwefelsaures Salz; z. B. beim Behandeln von Kupfer oder Quecksilber mit englischer Schwefelsäure entstehen die schwefelsauren Salze dieser Metalle unter Bildung von Schwefligsäure-Anhydrid. Unter Umständen kann sich die Reducirung der Schwefelsäure durch oxydirbare Körper bis zur Abscheidung freien Schwefels oder bis zur Bildung von Schwefelwasserstoff ausdehnen; letzteres ist z. B. der Fall, wenn bei der gewöhnlichen Wasserstoffdarstellung die Schwefelsäure unverdünnt zum Zink kommt; die Bildung von Schwefelwasserstoff ist um so reichlicher, je heißer das Gemisch. Kohle mit Schwefelsäure erhitzt, giebt Schwefligsäure-Anhydrid und Kohlensäure. In gleicher Weise erklärt sich das Auftreten von Schwefligsäure-Anhydrid beim Erwärmen organischer Körper mit Schwefelsäure.

Einige Stoffe lösen sich in starker Schwefelsäure, ohne daß eine weitere gegenseitige chemische Einwirkung dabei stattzufinden scheint, denn die aufgelöste Substanz schlägt sich beim Verdünnen des Gemisches mit Wasser unverändert nieder. Es verhalten sich so manche organische Körper, unter den Elementen das Selen.

Von den zahlreichen Beispielen der zersetzenden Einwirkung der Schwefelsäure auf organische Körper sei hier nur auf die Bildung des Aethers aus Alkohol und auf die rasche Zerstörung, welche lebende Pflanzen- und Thierkörper durch concentrirte Schwefelsäure erleiden, hingewiesen.

Unter den Verbindungen der Schwefelsäure ist hier noch die krystallinische Substanz zu erwähnen, welche sich bei fehlerhaftem Verfahren in der Schwefelsäurefabrikation, nämlich bei unzureichendem Einströmen von Wasserdampf in die Bleikammern bildet, und daher seit längerer Zeit unter dem Namen **Bleikammerkrystalle** bekannt ist. Diese Verbindung hat die Zusammensetzung $NO\,H_2 + SO_3$. Das Schwefelsäure-Anhydrid absorbirt die Untersalpetersäure unter Bildung einer öligen Flüssigkeit $NO_2 + SO_3$, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt, in der Wärme Sauerstoff und Untersalpetersäure entwickelt nnd dabei in eine weiße krystallinische Masse übergeht von der Zusammensetzung

$N_2 O_3 + 2 SO_3$. In Berührung mit Wasser zersetzen sich alle diese Verbindungen.

§. 117. Das landwirthschaftliche Interesse der Schwefelsäure knüpft sich theils an die schon beim Schwefel angedeuteten allgemeinen Beziehungen derselben zur pflanzlichen und thierischen Ernährung, theils an die Verwendung der freien Säure und mehrerer Salze derselben zur Erzielung agronomisch wichtiger Resultate, bei denen es sich nicht sowohl darum handelt, daß Schwefelsäure oder Schwefel als Material zur organischen Stoffbildung und Metamorphose verwerthet werden soll, als vielmehr um Bildung und Aufschließung anderer diesem Zwecke dienender Stoffe.

Die größten Dienste leistet jedenfalls die Schwefelsäure der Landwirthschaft, als sie es ermöglicht, die in der Natur in unlöslichen Verbindungen vorkommende Phosphorsäure in eine leicht lösliche Form überzuführen. Hiervon, sowie von der Anwendung der Schwefelsäure zur Bindung von Ammoniak, wird später die Rede sein.

Die schweflige Säure.

$SO_3 H_2$.

§. 118. Die schweflige Säure von der angegebenen Zusammensetzung ist im freien Zustande nicht bekannt, da sie sich im Momente des Freiwerdens augenblicklich in ihr Anhydrid (SO_2) und Wasser spaltet. Das Schwefligsäure-Anhydrid dagegen (gewöhnlich als schweflige Säure bezeichnet) ist als Verbrennungsprodukt des Schwefels schon so lange bekannt, als man letzteren kennt. Die Dämpfe des brennenden Schwefels wurden schon im Alterthume als Desinficirungs- und Bleichmittel benutzt. Die Verschiedenheit dieser Säure von der Schwefelsäure, als eine in der Mitte zwischen Schwefel und Schwefelsäure stehende Substanz, erkannte zuerst Stahl, und wies, ebenso wie später Scheele, ihre besonderen sauren Eigenschaften nach.

In der Natur kommt das Schwefligsäure-Anhydrid hauptsächlich als Exhalationsprodukt mancher Vulkane vor. Aus dieser Quelle oder von metallurgischen und andern technischen Processen herrührend, kann es sich schon darum nicht dauernd als Bestandtheil der atmosphärischen Luft erhalten, weil es mit den atmosphärischen Niederschlägen nieder gerissen wird, und außerdem der allmäligen Oxydation zu Schwefelsäure unterliegt.

Schwefel, sowohl in atmosphärischer Luft wie in reinem Sauerstoff verbrannt, giebt Schwefligsäure-Anhydrid; dasselbe bildet sich auch beim Erhitzen von Schwefelmetallen an der Luft (z. B. dem Rösten der Kiese), ebenso beim Erhitzen von Schwefel mit vielen Metalloxyden. Bei der Schwefelsäure ist schon erwähnt, daß dieselbe sich bei hoher Temperatur in Sauerstoff- und Schwefligsäure-Anhydrid zersetzt, und daß sie mit Kohle und verschiedenen Metallen erhitzt, zu dieser Verbindung

reducirt wird. Endlich bildet sich das Schwefligsäure-Anhydrid noch als Zersetzungsprodukt der übrigen Oxyde des Schwefels.

Die Darstellung des Schwefligsäure-Anhydrids geschieht am vortheilhaftesten, indem Schwefelsäure in einem Glaskolben mit metallischem Quecksilber oder zerkleinertem Kupfer erhitzt wird; zwischen dem Kolben und dem Entbindungsrohre befinden sich Zwecks Bindung der verdampften und mit übergerissenen Schwefelsäure ein mit grobgepulvertem schwefelsaurem Kalium gefülltes U-rohr, und an dieses sich anschließend zur Trocknung des Gases ein Chlorcalciumrohr. Es resultiren schwefelsaures Metall, Schwefligsäure-Anhydrid und Wasser. Bei Anwendung von Kupfer bildet sich neben dem schwefelsauren Kupfer immer etwas Schwefelkupfer. Auch durch Erhitzen von Kupferoxyd oder Braunstein mit Schwefelsäure läßt sich Schwefligsäure-Anhydrid darstellen. Aehnlich der zur Schwefelsäurefabrikation dienenden Darstellung des Schwefligsäure-Anhydrids, nämlich einfach durch Verbrennung von Schwefel, geschieht dieselbe auch zu manchen andern technischen Zwecken, namentlich zum Bleichen gröberer Gegenstände (Korbwaaren, Strohgeflechte ꝛc.), indem man dieselben angefeuchtet in geschlossenen Räumen, worin Schwefel verbrannt ist, hinreichend lange aufgestellt läßt. Zur Bereitung einer wässerigen Lösung von Schwefligsäure-Anhydrid, u. a. auch des zum Bleichen von Wolle, Seide ꝛc. bestimmten, ebenso zur Darstellung schwefligsaurer Salze benutzt man vorzugsweise das durch seine Leichtausführbarkeit sich empfehlende Verfahren der Erhitzung von Schwefelsäure mit grobem Kohlenpulver; die hierbei zugleich sich bildende Kohlensäure (auch etwas Kohlenoxyd und kleine Mengen Kohlenwasserstoff) beeinträchtigen nicht den Effekt.

Eigenschaften. Unter den gewöhnlichen Temperatur- und Druckverhältnissen ist das Schwefligsäure-Anhydrid ein farbloses Gas von dem bekannten stechenden Geruche, den brennender Schwefel verbreitet. Bei reichlicher Einathmung reagirt es heftig auf die Respirationsorgane, und kann selbst tödtlich wirken. Auch Pflanzen sind gegen das Gas sehr empfindlich; weshalb die Vegetation in der Nähe von Hüttenwerken und andern technischen Anstalten, in deren Umgebung die Luft damit geschwängert ist, kränkelt oder ganz zerstört wird. Brennende Körper verlöschen in Schwefligsäuregas, und selbst in atmosphärischer Luft, welcher eine größere Menge desselben beigemischt ist; es kann daher unter Umständen ein sehr wirksames Mittel sein, Feuersbrünste innerhalb eines beschränkten Raumes, z. B. in einem Schornstein, auf dessen Herd man Schwefel verbrennt, zu löschen. Das spec. Gewicht des Gases beträgt 2,24. Der Wärmeausdehnungscoëfficient desselben ist zwischen 0° und 100° = 0,385, also wie überhaupt bei coërcirbaren Gasen größer als derjenige der atmosphärischen Luft, welcher = 0,366 ist. Unter dem gewöhnlichen Luftdruck verdichtet sich das Schwefligsäure-Anhydrid bei — 18° zu einer farblosen, leicht beweglichen Flüssigkeit von 1,49 spec. Gew., welche man sich daher leicht verschaffen kann, indem man das trockene Gas durch ein mittelst eines Kältegemisches auf — 20° abgekühltes U-rohr hindurchgehen läßt. Die Spannkraft des Dampfes der

flüssigen Säure beträgt bei 0° schon ungefähr 2 Atmosphären, bei + 10° über 3, bei + 20° über 6 Atmosphären, so daß man also bei der letzteren Temperatur das Gas auf $^1/_6$ seines Volumens comprimiren müßte, um es in tropfbaren Zustand zu versetzen. Entsprechend dieser Spannkraft ist die Verdunstung, welche die flüssige Säure an der Luft erleidet, beschleunigt, und die Wärmebindung dabei eine so reichliche, daß man dadurch leicht eine Temperaturerniedrigung von + 10° auf — 57°, oder, wenn die Verdampfung im luftverdünnten Raume vor sich geht, bis zu der Temperatur von — 76°, wobei der Rest der Flüssigkeit krystallinisch erstarrt, bewirken kann.

In Wasser ist das Gas reichlich löslich; ein Volumen luftfreies Wasser von 0° löst beinahe 80 Vol., bei 10° 56,6, bei 20° 39,4 Vol. Die concentrirteste, bei 15° dargestellte Lösung enthält 9,54 Procent Anhydrid und hat ein spec. Gew. von 1,046; bei einem Gehalte von 4,77 Proc. ist das spec. Gewicht 1,02 und bei 1,09 Proc. ist es 1,009. In Alkohol ist das Gas ungefähr viermal so reichlich löslich, als in Wasser. Die wässerige Lösung riecht wie das Gas, schmeckt säuerlich, und röthet Lackmus; sie dunstet das Gas an der Luft allmälig ab, viel rascher entweicht dasselbe beim Erwärmen, es bedarf jedoch eines länger anhaltenden Kochens, um alle Säure aus dem Wasser auszutreiben. Bei Luftzutritt und bei langsamer Verdunstung oxydirt sich das Anhydrid auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffs allmälig zu Schwefelsäure. Läßt man eine gesättigte wässerige Lösung längere Zeit der Temperatur von 0° ausgesetzt, so scheidet sich ein blättrig krystallinisches, bei 4° schmelzendes Hydrat ab, dessen Zusammensetzung durch die Formel $SO_2 + 15\ H_2\ O\ (= SO_3\ H_2 + 14\ H_2\ O)$ ausgedrückt wird.

§. 119. Das Schwefligsäure-Anhydrid erleidet selbst in hoher Temperatur, wenn es für sich erhitzt wird, keine Zersetzung, wohl aber in Berührung mit Stoffen, welche geeignet sind, ihm den Sauerstoff zu entziehen, wobei Schwefel abgeschieden wird; leitet man z. B. das Gas mit Wasserstoff gemischt durch ein glühendes Rohr, so treten Schwefel und Wasser auf.

Das Verhalten der schwefligen Säure gegen Sauerstoff ist nicht nur in Bezug auf die bereits besprochene Bildung von Schwefelsäure, sondern auch nach andern Rücksichten beachtenswerth. Sie dient durch ihre Geneigtheit, leicht reducirbaren Verbindungen in wässeriger Lösung Sauerstoff zu entziehen, als ein sehr kräftiges und namentlich für analytische Zwecke höchst nutzbares Reductionsmittel. Beispiele solcher durch sie bewirkten, theils vollständigen, theils nur theilweisen Desoxydation sind zahlreich: aus der Jodsäure scheidet sie Jod ab, aus seleniger Säure Selen, Kupferoxyd oxydirt sie zu Kupferoxydul, Eisenoxyd zu Eisenoxydul, Arsenikſäure zu arseniger Säure, Salpetersäure zu Stickstoffoxyd; Gold, Silber, Quecksilber schlägt sie aus der Auflösung der Salze dieser Metalle reguliniſch nieder; aus einer Auflösung von Zinnchlorür in Salzsäure fällt sie allmälig braunes Schwefelzinn. Zink, Zinn und Eisen entziehen der schwefligen Säure in wässeriger Lösung einen Theil des Sauerstoffs, so daß, indem das Metall ohne Gasentwickelung sich in

der Flüssigkeit löst, diese nach einiger Zeit neben schwefligsaurem Metall unterschwefligsaures enthält. Ein Gemenge von trocknem Chlorgas und Schwefligsäure-Anhydrid, intensiverem Sonnenlichte längere Zeit ausgesetzt, verwandelt sich in Sulfurylchlorid (Chlorschwefelsäure) $SO_2 Cl_2$. Beide Gase, in feuchtem Zustande auf einander wirkend, geben, indem Wasser zersetzt wird, Chlorwasserstoff und Schwefelsäure. Durch ihr Verhalten zu Bleisuperoxyd, welches mit der schwefligen Säure schwefelsaures Blei bildet, eignet sich das Bleisuperoxyd als Mittel, aus Gasgemischen schweflige Säure zu entfernen.

Die schweflige Säure ist eine zweibasische Säure und bildet neutrale, saure und basische Salze. Aus ihren Salzen wird sie durch die meisten andern Säuren als Anhydrid ausgeschieden.

§. 120. Unter den Wirkungen der schwefligen Säure auf organische Stoffe ist von großer praktischer Wichtigkeit diejenige, welche sie auf Farbstoffe ausübt; viele derselben verwandelt sie in ungefärbte Verbindungen, und dient dadurch als ein wirksames Bleichmittel; dasselbe findet besonders auf Seide und Wolle, auf Schwämme, überhaupt diejenigen Stoffe, welche durch Chlor zu stark angegriffen werden, Anwendung. Zum Bleichen von Leinen und Baumwolle eignet sich die schweflige Säure schon darum nicht, weil bei der länger dauernden Einwirkung, welche nöthig ist, die Pflanzenfaser durch die sich bildende Schwefelsäure zerstört werden würde; es beschränkt sich daher ihre Anwendung auf derbere Pflanzentheile, wie Korb- und Strohgeflechte, bei denen die Zerstörung der oberen Zellschichten bedeutungslos ist, oder auf das jeder Hausfrau bekannte Entfernen von Fruchtsaftflecken aus Weißzeug durch Schwefeln, da hier der Effekt so rasch erzielt ist, daß das Zeug bei sofort darauf erfolgender Auswaschung nicht benachtheiligt wird. Die chemische Wirkung der schwefligen Säure auf den durch sie zerstörten Farbstoff erklärt sich entweder aus einer Desoxydation, welche er dabei erleidet, oder aus der Entstehung einer farblosen Verbindung von schwefliger Säure mit dem Farbstoff; eine solche bildet sich u. a. wahrscheinlich beim Bleichen einer Rose, da diese, nachdem der Farbestoff der Petala durch Einwirkung schwefliger Säure verschwunden ist, nach dem Eintauchen in verdünnte Schwefelsäure ihre vorherige Färbung wiederbekommt. Auch mag in einzelnen Fällen der Effekt auf der Oxydationswirkung ozonischen Sauerstoffs beruhen; denn Schönbein hat nachgewiesen, daß atmosphärischer Sauerstoff mit wässeriger schwefliger Säure oder schwefligsaurem Alkali in Berührung unter Mitwirkung des Lichtes stark ozonisirt wird.

Als analytisches Hülfsmittel findet die schweflige Säure Anwendung u. a. bei agronomischen Untersuchungen, um in Lösungen, welche Eisenoxyd enthalten, dasselbe zu Oxydul zu reduciren, und dadurch gewisse Trennungen vorzubereiten. Zu vielseitiger Verwerthung bei volumetrischen Bestimmungen eignet sie sich ferner, indem man mittelst einer Lösung derselben von genau festgestelltem Gehalte die Menge von Jod ermittelt, welche durch den quantitativ zu bestimmenden Stoff nach Maßgabe seines Aequivalentverhältnisses zum Jod ausgeschieden ist.

Für eigentlich landwirthschaftliche Zwecke hat die schweflige Säure keine direkte Bedeutung. In wie weit sie statt der Schwefelsäure zum Aufschließen phosphorsaurer Verbindungen anwendbar sei, verdient zum Gegenstande besonderer Versuche gemacht zu werden. Indirekte Beziehungen leiten sich her aus ihrer Verwendung bei einzelnen landwirthschaftlich-technischen Gewerben: so namentlich zum Ausschwefeln der Gefäße, in denen Gährungsprocesse stattfinden und vor fehlerhaften Fermentationsvorgängen geschützt bleiben sollen; ebenso, wenn es sich um Conservirung vegetabilischer Produkte und um Verhinderung des Verwesungsprocesses handelt. Dahin gehört die so viel erörterte Frage, ob das Schwefeln des Hopfens geeignet sei, denselben so zu conserviren, daß er seinen vollen Werth für den Brauproceß bei geeigneter Anwendung behält. Auch ist hier die von Melsens empfohlene und im Großen zur Anwendung gebrachte Benutzung zweifach-schwefligsauren Calciums bei der Rübenzuckerfabrikation zu erwähnen.

Zum Vertreiben von Ungeziefer möchte schweflige Säure in Fällen, wo locale Application durch Hintreiben der Dämpfe verbrennenden Schwefels mittelst eines Blasebalgs in die Aufenthaltsorte der Thiere zulässig ist, den Vorzug vor andern, in sanitätspolizeilicher Rücksicht bedenklichen Mitteln, verdienen. Despretz hat es sogar zur Vertilgung von Wanzen bewährt gefunden: die zu reinigenden Zimmer werden bei geschlossenen Thüren und Fenstern in 24 Stunden zweimal mit schwefliger Säure ganz durchräuchert, und nachher durch Entwickelung von Ammoniakdämpfen aus Salmiak und Kalk die in die Wände, Mobilien ꝛc. eingedrungene schweflige Säure wieder neutralisirt; es soll auf diese Weise zugleich die Brut des Ungeziefers getödtet werden.

Die Unterschwefelsäure (Dithionsäure).

$S_2 O_6 H_2$.

§. 121. Sie bildet sich, wie Welter 1819 zuerst beobachtete, durch Einwirkung von Mangansuperoxyd (Braunstein) auf wässerige schweflige Säure ($MnO_2 + 2\,SO_2 = S_2 O_6 Mn$); der Vorgang ist jedoch nicht so einfach, da neben dem unterschwefelsauren Mangan auch schwefelsaures Mangan entsteht, und zwar um so mehr, je höher die Temperatur und je gröber das Braunsteinpulver. Die erhaltene Lösung giebt, mit Baryt behandelt, aufgelöst bleibendes unterschwefelsaures Baryum, welches durch Filtration von dem gefällten Manganoxydul und dem schwefelsauren Baryum getrennt wird. Das unterschwefelsaure Baryum giebt das Material zur Darstellung der übrigen Salze (durch gegenseitige Zersetzung mit den betreffenden schwefelsauren Salzen) und der freien Säure. Die durch Schwefelsäure aus der Lösung des unterschwefelsauren Baryums frei gemachte Unterschwefelsäure läßt sich durch Eindampfen der Lösung unter der Glocke der Luftpumpe bis zum spec. Gewicht 1,347 concentriren. Bei dem Versuche, sie weiter zu concentriren, zersetzt sie sich

in Schwefelsäure und Schwefligsäure-Anhydrid, wie dies auch mit der verdünnten Säure beim Erwärmen geschieht. Die Salze zerfallen beim Erhitzen in schwefelsaures Salz und freies Schwefligsäure-Anhydrid.

Die unterschweflige Säure (dithionige Säure).

$S_2 O_3 H_2$.

§. 122. Diese 1813 von Gay-Lussac zuerst erkannte Säure ist nur in ihren Salzen bekannt; beim Versuch, sie daraus abzuscheiden, zerfällt sie in Schwefligsäure-Anhydrid, Schwefel und Wasser ($S_2 O_3 H_2 = SO_2$, S und $H_2 O$). Ihre Salze entstehen auf verschiedene Weise, am einfachsten stellt man sie dar durch Kochen einer concentrirten Lösung des betreffenden neutralen schwefligsauren Salzes mit Schwefel.

Von den Salzen dieser zweibasischen Säure sind die der Alkalien, sowie das Calcium- und Strontiumsalz in Wasser leicht löslich, in Alkohol unlöslich. Die Salze der Schwermetalle sind sehr zur Zersetzung disponirt, beständiger sind die Doppelverbindungen mit Alkali- und Schwermetallen. Versetzt man die Auflösung eines unterschwefligsauren Salzes mit einer stärkern Säure, so bleibt sie im ersten Momente klar, wird aber alsbald von ausgeschiedenem Schwefel milchig trübe und zugleich entwickelt sich Schwefligsäure-Anhydrid.

Aus der Eigenschaft der unterschwefligsauren Salze, besonders des Natriumsalzes, Chlorsilber und Jodsilber aufzulösen (die Lösung hat einen süßlichen Geschmack), beruht ihre höchst wichtig gewordene Anwendung in der Photographie. Von den übrigen technischen Anwendungen ist besonders diejenige zu erwähnen, welche das unterschwefligsaure Natrium als sogenanntes Antichlor findet, um aus den mit Chlor gebleichten Gegenständen das restirende Chlor vollständig hinwegzunehmen.

Die übrigen Oxyde des Schwefels.

§. 123. Sie haben bis jetzt nur ein rein wissenschaftliches Interesse und sind überhaupt im isolirten Zustande nicht darstellbar. Man kennt ihre Salze und die Säuren nur in verdünnten Lösungen; beim Versuch der Concentration zersetzen sie sich. Man kennt drei zweibasische Säuren:

Die Trithionsäure $S_3 O_6 H_2$. Das Kaliumsalz bildet sich beim gelinden Erwärmen einer wässerigen Lösung von zweifach-schwefligsaurem Kalium mit Schwefel, ebenso bei der Einwirkung von Schwefligsäure-Anhydrid auf eine Lösung von unterschwefligsaurem Kalium.

Die Tetrathionsäure $S_4 O_6 H_2$. Wird unterschwefligsaures Baryum in möglichst wenig Wasser gelöst und nach und nach mit kleinen Portionen Jod versetzt, so bildet sich neben Jodbaryum das Baryumsalz dieser Säure.

Die Pentathionsäure $S_5 O_6 H_2$ entsteht unter gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel, wenn Schwefligsäure-Anhydrid und Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Wasser auf einander einwirken.

Der Schwefelwasserstoff.

$H_2 S$.

§. 124. Obschon das häufige Vorkommen von Schwefelwasserstoff als Fäulniß- und Naturprodukt und der der Aufmerksamkeit sich aufdrängende Geruch voraussetzen läßt, daß man schon in den ältesten Zeiten das Ursächliche des Geruchs auf einen besonderen Stoff bezogen habe, so ist doch in der ältern chemischen Literatur nicht davon die Rede. In chemischen Abhandlungen des 17. Jahrhunderts ist mehrfach die schwärzende Einwirkung der aus den natürlichen Schwefelwässern entwickelten Luft auf Bleiweiß und Silber erwähnt. Um die Mitte des 18. Jahrhunderts wurde man zuerst auf die Brennbarkeit der bei Zersetzung der Schwefelleber durch Säuren entwickelten Luft aufmerksam, und Bovelli zeigte 1774 die Identität dieser Luft mit der aus Schwefelwässern entweichenden, erkannte auch, daß dieselbe von Wasser reichlich absorbirt werde. Bald darauf wurde sie von Scheele genauer untersucht, und ihre Zusammensetzung im Sinne der damals noch herrschenden Phlogiston-Theorie gedeutet, auch ihre Darstellung aus Schwefeleisen und wässerigen Säuren gelehrt. Berthollet studirte besonders das Verhalten gegen Metalloxyde, welches bereits zu analytischen Zwecken ausgebeutet war.

In der Natur kommen häufig Bedingungen vor, wodurch Schwefelwasserstoff gebildet wird, in seinen Eigenschaften aber, nämlich in der Disponirtheit, durch Sauerstoff, welcher den Wasserstoff oxydirt, zersetzt zu werden, liegt es begründet, daß er nicht als allgemeiner und constanter Bestandtheil der atmosphärischen Luft auftreten, auch in den mit der Luft in Berührung kommenden Wässern nicht bestehen kann. In Bezug auf die Bildung und das Vorkommen des Schwefelwasserstoffs ist im Allgemeinen zu unterscheiden zwischen den Verhältnissen, wo die wenigstens direkte Mitwirkung organischer Stoffe ausgeschlossen ist, und denen, wo sein Auftreten sich von der Zersetzung theils schwefelhaltiger, theils schwefelfreier, aber mit schwefelsauren Salzen vermischter organischer Körper herleitet; auch ist nach dieser Seite hin häufig der Ursprung zweifelhaft. Die erstere Art des Auftretens ist repräsentirt durch die Schwefelwasserstoff führenden Wässer vulkanischer Gegenden, wo man an die Einwirkung säureführender Wasserdämpfe auf Schwefelmetalle oder ähnliche Bedingungen denken kann. Das Auftreten von Schwefelwasserstoff als Gemengtheil der bei Fäulniß schwefelhaltiger organischer Körper entwickelten Gase ist bekannt, wird doch der Geruch des Schwefelwasserstoffs mit dem faulender Eier verglichen. Andere aus faulenden Stoffen kommende und sonstige Gasgemische lassen den Gehalt an Schwefelwasserstoff häufig darum weniger deutlich erkennen, weil er durch

begleitende Gase von vorwaltend starkem Geruch maskirt ist. Die Entstehung von Schwefelwasserstoff durch Zusammenwirken schwefelfreier organischer Körper mit schwefelsauren Salzen oder andern unorganischen Schwefelverbindungen kann auf verschiedene Weise vermittelt werden, z. B. durch starke Glühhitze, woraus sich u. a. der Schwefelwasserstoffgehalt des Stein- und Braunkohlen-Leuchtgases, überhaupt der trocknen Destillationsprodukte dieser meist durch Schwefelkies- oder Eisenvitriolgehalt ausgezeichneten Brennmaterialien erklärt. Die bei weitem häufigste Entstehung von Schwefelwasserstoff in der Natur beruht auf der zersetzenden Einwirkung faulender organischer Substanzen auf schwefelsaure Salze der Alkalien und Erden, und ist eben darum so häufig, weil diese Bedingungen allverbreitet vorkommen. Es ist dazu vor allen Dingen der Abschluß der atmosphärischen Luft erforderlich, und die Abwesenheit von Oxyden, z. B. Eisenoxyd, welche das entstehende Schwefelwasserstoffgas binden könnten. Sind die Fäulnißbedingungen derartig, daß aus der sich zersetzenden organischen Substanz nur Wasserstoff oder Grubengas frei wird, so beschränkt sich die Wirkung darauf, das schwefelsaure Salz zu Schwefelmetall zu reduciren, das schwefelsaure Calcium z. B. zu Schwefelcalcium; Schwefelwasserstoffentwickelung findet erst dann statt, wenn eine Säure hinzukommt, wozu die atmosphärische Kohlensäure schon ausreicht. Ist Kohlensäure bei den Fäulnißgasen vorhanden, oder bildet sich eine nicht flüchtige organische Säure, dergleichen in den sauren Humusgemischen enthalten ist, so ist das aus dem Fäulnißgemische entwickelte Gas von vornherein schwefelwasserstoffhaltig. Zu den Orten, wo die Bedingungen der Bildung von Schwefelwasserstoff dauernd vorhanden sind, gehört schlammiger Grund der Seeküsten, besonders in der Nähe von Flußmündungen; der Gehalt des Seewassers an schwefelsauren Salzen und die von den Flüssen dahingeführten organischen Stoffe sind das Bedingende. Wenn solche Gegenden besonders in heißen, die Zersetzung begünstigenden Klimaten, durch daselbst herrschende bösartige Epidemieen berüchtigt sind, so ist die Ursache der letzteren nicht dem Schwefelwasserstoff beizumessen; dessen Auftreten darf vielmehr nur als Symptom der Fäulnißprocesse angesehen werden, welche in vielen Fällen — bei weitem nicht immer — zugleich jene der menschlichen Gesundheit schädlichen und daher mit Recht so gefürchteten Ausdünstungen erzeugen; diese können auch ohne Begleitung von Schwefelwasserstoff oder überhaupt stinkender Gase entstehen. Jedenfalls hat man überall da, wo Schwefelwasserstoffexhalationen von morastigem Boden, aus stehenden oder schwach fließenden Wässern ꝛc. vorkommen, alle Ursache, darauf Bedacht zu nehmen, daß solche Orte leicht durch unberechenbare Ursachen zu einem schlimmen Herde von Epidemieen werden können, wenn sie auch lange Zeit vollkommen unschädlich waren. Gleich wie Schwefelwasserstoff in faulenden Gemischen durch Eisensalze oder Eisenhydroxyd (pulverisirten Raseneisenstein) vernichtet werden kann, so beugt das ursprüngliche Vorhandensein der letzteren dem Entstehen von Schwefelwasserstoff vor, indem es den Schwefel bindet: das so entstehende Schwefeleisen ist an der schwarzen Färbung erkenntlich, welche u. a. an frisch an die Luft ge-

brachtem Schlamme bemerkt wird. Im thierischen Dünger sind die Materialien enthalten, wodurch bei Fäulniß desselben unter Abschluß der Luft Schwefelwasserstoff gebildet wird; die lockere Beschaffenheit des gewöhnlichen Stallmistes bedingt es, daß an ihm der Zersetzungsproceß gewöhnlich in dieser Richtung nicht stattfindet, da sie hinreichenden Luftzutritt gestattet; vielleicht walten hierbei in der Art des Zersetzungsprocesses selbst noch besondere Umstände ob, welche es bedingen, daß der Schwefel anderweitige nicht flüchtige Verbindungsformen annimmt.

In nach Schwefelwasserstoff riechenden ammoniakalischen Fäulnißgemischen ist es nicht dieser, sondern Schwefelammonium, welches sich verflüchtigt und in dieser Verbindungsform das Ammoniak mit fortführt; man darf daher von der Anwendung des Gyps auf ammoniakalische Gemische nicht erwarten, daß das Ammoniak durch Gebundensein an Schwefelsäure unbedingt vor Verflüchtigung gesichert sei.

Die Heftigkeit des Geruchs, wodurch sich Schwefelwasserstoff auszeichnet, läßt uns ohne genaue Prüfung seine Menge in der Luft oder in den ihn abdunstenden Wässern leicht überschätzen. Was namentlich die wegen ihres Schwefelwasserstoffgehaltes zu gewissen Heileffekten geschätzten sogenannten Schwefelwässer betrifft, so giebt es darunter nur einige wenige, nämlich in vulkanischen Gegenden vorkommende, welche als annähernd gesättigte Lösungen von Schwefelwasserstoff gelten können; die meisten dieser Wässer enthalten nur sehr wenig davon. In der Neundorfer Quelle fand Bunsen am Boden 4,417 Volumprocente, in mittlerer Tiefe 4,15, ½ Fuß unter der Oberfläche 3,264. Dem Gewichte nach beträgt der Schwefelwasserstoffgehalt von vielen der berühmten Schwefelquellen weniger als 1 Hunderttausendstel.

Das Vorkommen von Schwefelwasserstoff in lebenden Organismen darf, selbst im Darmkanal des thierischen Körpers, wo es einen nicht seltenen, aber keineswegs constanten Gemengtheil der Darmgase ausmacht, als den normalen Lebensbedingungen widerstreitend angesehen werden. Ob den übelriechenden Exhalationen der Wurzeln einiger Leguminosen, z. B. der in Töpfen cultivirten Akazien, Schwefelwasserstoff beigemengt sei, ist noch nicht untersucht. Im Allgemeinen kann man annehmen, daß Verhältnisse, unter denen die Umgebung der Wurzeln unserer Culturgewächse der Grund einer Bildung von Schwefelwasserstoff ist, den Lebensbedingungen dieser Gewächse nicht zusagend seien.

§. 125. Die Bereitung des Schwefelwasserstoffs um seine Eigenschaften zu studiren oder ihn als Hülfsmittel zu anderen chemischen Versuchen zu verwenden, gründet sich darauf, daß die Schwefelverbindungen derjenigen Metalle, welche in wässeriger Schwefelsäure oder Salzsäure durch Wasserzersetzung Wasserstoff entwickeln, mit denselben Säuren gleichfalls Wasser zersetzen, aber so, daß der Wasserstoff sich in status nascendi mit dem Schwefel des Schwefelmetalls verbindet, während das Metall mit der Säure ein Salz bildet, welches sich in der Flüssigkeit löst. Von den Schwefelmetallen ist, wegen seiner hinreichend leichten Zersetzbarkeit und weil es eine gleichmäßig anhaltende Gasentwickelung gestattet, das Einfach-Schwefeleisen, Fe S, als Material

zur Schwefelwasserstoffbereitung besonders geeignet. Es dient dazu eine ähnliche Gasentbindungsflasche wie zur Darstellung des Wasserstoffgases, und ebenso wie hierbei ist die Gegenwart einer Menge von Wasser nöthig, daß das sich bildende schwefelsaure Eisen gelöst bleiben kann. Der chemische Vorgang dabei ist folgender:

$$Fe\,S + SO_4\,H_2 = SO_4\,Fe + H_2\,S.$$

Enthält, wie es gewöhnlich der Fall ist, das zu diesem Zwecke durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Eisen dargestellte Schwefeleisen metallisches Eisen beigemischt, so wird der entwickelte Schwefelwasserstoff wasserstoffhaltig, was für die Verwendung zu analytischen Zwecken keinen Nachtheil hat. Frei von Wasserstoffgas erhält man das Schwefelwasserstoffgas durch Erhitzen von 1 Theil pulverisirtem Schwefelantimon mit 5 Theilen concentrirter Salzsäure; zum Zweck weiterer Reinigung von beigemengtem Salzsäuredampf und Spritztheilchen läßt man es vor der Auffangung oder Verwendung erst noch durch Wasser gehen. Um beim Experimentiren nur ebensoviel gasentwickelndes Material zu verbrauchen, als jedesmal nöthig ist, und von unnütz vorbeigehendem Schwefelwasserstoff nicht belästigt zu werden, sind verschiedenartig construirte Apparate in Gebrauch, an denen sich aber keine Metalltheile befinden dürfen, da Metalle von Schwefelwasserstoff angegriffen und die Apparate daher bald undicht werden würden.

In Bezug auf die Bedingungen, unter denen sich Schwefelwasserstoff bildet, ist außer dem bereits darüber Angeführten noch Folgendes zu bemerken. Die beiden Elemente Schwefel und Wasserstoff verbinden sich nur schwierig direkt mit einander; die Vereinigung erfolgt sehr langsam und mit Hinterlassung von viel frei bleibendem Wasserstoff, wenn man Schwefel mit Wasserstoff längere Zeit bis zum Verdampfen erhitzt oder Wasserstoffgas durch geschmolzenen Schwefel leitet. Zur Kategorie der Wirkung nascirenden Wasserstoffs gehört es, daß Schwefelwasserstoff sich bildet, wenn ein gewöhnliches Wasserstoffentwickelungsgemisch, worin als Säure Schwefelsäure wirkt, bis nahe zum Sieden erhitzt ist; schon das Nachgießen concentrirter Schwefelsäure kann den Grad der Erhitzung herbeiführen, der das Wasserstoffgas so schwefelwasserstoffhaltig macht, daß die Verunreinigung sich durch den Geruch oder gegen Silber- oder Bleilösung bemerklich macht. Der Wasserstoff wirkt hierbei im status nascendi reducirend auf einen Theil der Schwefelsäure und verbindet sich mit dem Schwefel derselben. Leichter und daher schon bei gewöhnlicher Temperatur wirkt er in diesem Sinne auf schweflige Säure, weshalb man es als ein Merkmal des Vorhandenseins der letzteren in Schwefelsäure oder Salzsäure ansieht, wenn diese mit Wasser verdünnt und mit (schwefelfreiem) Zink in Berührung gebracht ein schwefelwasserstoffhaltiges Wasserstoffgas geben. — In anderer Weise bildet sich Schwefelwasserstoff beim Erhitzen von Schwefel mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 100—200°, sowie neben Pentathionsäure, wenn Wasserdämpfe über siedenden Schwefel geleitet werden.

§. 126. Eigenschaften des Schwefelwasserstoffs. Bei gewöhnlicher Temperatur und unter gewöhnlichem Drucke ist der Schwefel-

wasserstoff ein farbloses Gas von 1,178 spec. Gew. und dem bereits erwähnten üblen Geruch nach faulen Eiern; 1 Liter wiegt bei 0° und dem mittleren Barometerstande 1,53 Gramm. Das genannte spec. Gew. ist etwas geringer, als durch direkte Beobachtung gefunden; dasselbe berechnet sich daraus, daß beim Schwefelwasserstoff ein ähnliches Verhältniß obwaltet, wie beim Wasserdampf, daß nämlich die Verbindung denselben Raum einnimmt, wie der darin enthaltene Wasserstoff im freien Zustande. Von Wasser, noch reichlicher von Alkohol wird Schwefelwasserstoff absorbirt; Wasser absorbirt bei 0° 4,3706, bei 10° 3,5858, bei 20° 2,9053, bei 30° 2,329, bei 40° 1,8569 Volumina; hieraus berechnet sich, daß in 100 Gewichtstheilen bei 0° gesättigten Wassers 0,6687, bei 20° 0,445 Gewichtstheile Schwefelwasserstoff enthalten sind. Bei der Aufbewahrung der als Reagens oder zu anderer Verwendung bestimmten wässerigen Lösung (Schwefelwasserstoffwasser), welche möglichst concentrirt sein soll, ist darauf zu halten, daß die atmosphärische Luft ausgeschlossen sei, da deren Sauerstoff zersetzend auf Schwefelwasserstoff wirkt. Die wässerige Lösung schmeckt süßlich fade.

Das Schwefelwasserstoffgas gehört zu den coërciblen Gasen. Es läßt sich bei 10° durch Druck von 15 Atmosphären, sowie durch starke Abkühlung zu einer tropfbaren, sehr leicht beweglichen Flüssigkeit von 0,9 spec. Gew. verdichten, welche bei — 85° krystallinisch erstarrt.

Schwefelwasserstoff gehört zu den leicht zersetzbaren Verbindungen. Leitet man das Gas durch ein glühendes Porcellanrohr, so zerfällt es in seine beiden Bestandtheile; dieselbe Zersetzung kann innerhalb eines abgeschlossenen Rohres mittelst eingeschmolzenen Platindrahtes bewirkt werden, welcher durch einen hinreichend starken galvanischen Strom glühend erhalten wird, das Volumen des dabei abgeschiedenen Wasserstoffgases ist gleich demjenigen der zersetzten Verbindung. Durch einen brennenden Körper entzündet (die Entzündung wird schon durch schwache Rothglühhitze eingeleitet) verbrennt es an der Luft mit bläulicher Flamme zu Wasser, Schwefligsäure-Anhydrid und unter Abscheidung von mehr oder weniger Schwefel. Ein Gemisch von Schwefelwasserstoffgas und Sauerstoffgas verbrennt mit Detonation; ist darin auf 1 Maß Schwefelwasserstoff $^1/_2$ Maß Sauerstoff enthalten, so reicht letzterer gerade aus, den Wasserstoff zu verbrennen, der Schwefel scheidet sich dabei ab; soll zugleich der Schwefel verbrennen, so muß auf 1 Maß Schwefelwasserstoff $1\,^1/_2$ Maß Sauerstoff vorhanden sein. Bei gewöhnlicher Temperatur wird die Oxydation des Wasserstoffs im Schwefelwasserstoff durch Wasser vermittelt; man bemerkt dies daran, daß die wässerige Lösung sich an der Luft vermöge der Abscheidung fein vertheilten Schwefels sehr bald trübt, und nach einiger Zeit kein Schwefelwasserstoff mehr in dem Wasser enthalten ist. Beim Schwefel wurde bereits daran erinnert, daß auf solche Weise der Absatz von Schwefel in natürlichen Schwefelwässern, die Bildung von Schwefelschlamm und ein gewisses Vorkommen natürlichen Schwefels sich erkläre. Chlor, Brom und Jod wirken auch auf trocknes Schwefelwasserstoffgas schnell zersetzend, indem ihre Wasserstoffsäuren entstehen; sind sie im Ueberschuß vorhanden, so verbinden sie sich mit dem

REESE LIBRARY UNIVERSITY CALIFORNIA

Schwefel; bei Gegenwart von Wasser wird der Schwefel abgeschieden und ein nicht geringer Theil desselben durch überschüssiges Chlor in Schwefelsäure verwandelt; überschüssiges Jod verursacht die Bildung von Schwefelsäure unter diesen Umständen nur in der Wärme. Alle Oxyde, welche nur irgend geneigt sind, Sauerstoff abzugeben, wirken zersetzend auf Schwefelwasserstoff; bei den heftiger wirkenden, z. B. Salpetersäure, Untersalpetersäure, den Oxyden des Chlors und Broms, Chromsäure ꝛc. dehnt sich die Oxydation zugleich auf den Schwefel aus. Concentrirte Salpetersäure, ebenso Unterchlorigsäuregas, mit Schwefelwasserstoffgas zusammengebracht, verursacht Feuererscheinung. Auf erhitzte verdünnte Salpetersäure ist die Wirkung des hineingeleiteten Schwefelwasserstoffgases dahin complicirt, daß unter Abscheidung von Schwefel ein großer Theil des Stickstoffs der Salpetersäure sich mit dem Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs zu Ammoniak verbindet; dabei bildet sich ein flüchtiger Körper, welcher an die Luft tretend weiße Nebel verursacht; in der Flüssigkeit findet man nach vollendeter Einwirkung schwefelsaures Ammonium. Das besondere Verhalten des Schwefelwasserstoffs zur schwefligen Säure, wobei unter Abscheidung von Schwefel Pentathionsäure gebildet wird, ist bei diesen Säuren bereits erörtert.

Die meisten Metalle zersetzen den Schwefelwasserstoff, wenn sie in ihm erhitzt werden, manche schon bei gewöhnlicher Temperatur, indem sich das betreffende Schwefelmetall bildet, unter Abscheidung eines dem Volumen des Schwefelwasserstoffs gleichen Volumens Wasserstoff. Hierher gehörende Erscheinungen haben wir im gewöhnlichen Leben häufig Gelegenheit zu beobachten, namentlich am Silber, welches in schwefelwasserstoffhaltiger Luft und schwefelwasserstoffhaltigen Flüssigkeiten oder Stoffgemischen, z. B. Eierspeisen, gekochtem Kohl ꝛc., dunkel anläuft, indem an der Oberfläche sich eine Schicht von Schwefelsilber bildet. Die vielfach vorkommende Veranlassung der Verbreitung kleiner, von uns wegen ihrer Häufigkeit nicht beachteten Mengen von Schwefelwasserstoff in der freien Luft und in geschlossenen Räumen ist die Ursache, daß alles nicht besonders davor geschützte Silber früher oder später anläuft. Schwefelhaltige Ausdünstungen unseres eigenen Körpers können es veranlassen, daß die Silbermünzen in der Tasche sich schwärzen. Am Kupfer, welches sowohl als reines Metall wie in seinen Legirungen sich ähnlich dem Silber gegen Schwefelwasserstoff verhält, tritt die Färbung einer dünnen Schwefelkupferschicht nicht so deutlich, wie beim Silber hervor. Dem experimentirenden Chemiker gebietet neben der gesundheitsschädlichen Wirkung des eingeathmeten Schwefelwasserstoffs auch die Rücksicht für die metallenen Apparate im Laboratorium, die Verbreitung des Gases im Experimentirraume möglichst zu verhüten. Zinn in Schwefelwasserstoff erhitzt, wird unter Feuererscheinung, und indem Wasserstoff frei wird, zu Schwefelzinn. Die Alkalimetalle zersetzen den Schwefelwasserstoff so, daß das gebildete Schwefelmetall mit einer entsprechenden Menge unzersetzten Schwefelwasserstoffs chemisch verbunden bleibt.

§. 127. Nach seinem Verhalten gegen Metalle wurde der Schwefel-

wasserstoff als zweibasische Säure angesehen, und wurden seine Salze als Sulfosalze bezeichnet. Sein ganzes Verhalten ist überhaupt von besonderem Interesse sowohl für die analytische Chemie als auch nach anderen Beziehungen hin. Zu der Neigung des Schwefelwasserstoffs, sich mit den Metalloxyden in Schwefelmetalle und Wasser umzusetzen, kommt in Bezug auf die sogenannten Schwermetalle noch die Unlöslichkeit ihrer Schwefelverbindungen hinzu. Diejenigen Metalle, deren Schwefelverbindungen von wässerigen Säuren nicht zersetzt werden, werden sowohl aus der neutralen als sauren Lösung ihrer Salze, unter Freiwerdung der mit dem Metall verbunden gewesenen Säure, als Schwefelmetalle gefällt. Es gehören dahin Blei, Silber, Quecksilber, Kupfer, Wismuth, Kadmium, Gold, Platin, Zinn, Antimon; die Schwefelverbindungen der letzteren vier, gleichwie des ebenso sich verhaltenden Schwefel-Arsens, -Selens und -Tellurs geben mit den Schwefelverbindungen der Alkalimetalle lösliche Verbindungen, weshalb die Schwefelniederschläge derselben sich in wässerigem Schwefelammonium lösen, während Schwefelblei ꝛc. darin unlöslich sind. Die an und für sich in Wasser und schwächsten Säuren unlöslichen Schwefelverbindungen des Eisens dagegen, ebenso des Zinks, Mangans, Kobalts und Nickels, werden von stärkeren wässerigen Säuren unter Schwefelwasserstoffentwickelung zersetzt, während Metallsalze der betreffenden Säuren aufgelöst bleiben; diese Metalle können daher aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden; zu ihrer Fällung gebraucht man gewöhnlich Schwefelammonium, nachdem die in der Lösung enthalten gewesene freie Säure neutralisirt ist; Thonerde und Chromoxyd werden aus ihren neutralen Lösungen nicht als Schwefelmetalle, sondern als Oxyde (Hydroxyde) gefällt. Eisenoxyd in saurer Lösung wird durch Schwefelwasserstoff zu gelöst bleibendem Oxydulsalz reducirt und dabei Schwefel abgeschieden; aus neutraler Lösung fällt zugleich Schwefeleisen nieder.

§. 128. Außer dem Schwefelwasserstoff kennt man noch eine Verbindung des Schwefels mit Wasserstoff, das Wasserstoffsuperfulfid $H_2 S_2$. Es bildet sich, wenn Kalkhydrat mit Wasser und überschüssigem Schwefel gekocht und die filtrirte klare Lösung in concentrirte Salzsäure gegossen wird. Es bildet ein gelbes, schweres, in Wasser unlösliches Oel von eigenthümlichem unangenehmen Geruch und Geschmack; auf der Haut erzeugt es einen weißen Fleck. Aehnlich dem Wasserstoffsuperoxyd ist es sehr leicht zur Zersetzung geneigt. Mit Wasser in Berührung zerfällt es von selbst bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei erhöhter Temperatur sehr beschleunigt, in Schwefelwasserstoff und Schwefel; über Chlorcalcium vollständig getrocknet, kann es in zugeschmolzenen Glasgefäßen unverändert aufbewahrt werden. Aehnlich dem Wasserstoffsuperoxyd wird seine Zersetzung durch Kohlenpulver, Platin, Gold, Iridium, Braunstein sehr befördert; Goldoxyd und Silberoxyd zersetzen sich damit momentan und unter Feuererscheinung.

Der Schwefelkohlenstoff.

CS_2.

§. 129. Derselbe entsteht durch direktes Zusammentreten der Elemente unter Einwirkung der Glühhitze, ist daher ein häufig, wenn auch in der Regel nur in geringer Menge auftretender Gemengtheil von Gasen und Dämpfen, welche sich bei der trocknen Destillation schwefelkieshaltiger kohliger Substanzen bilden; solchen Ursprungs sind u. a. die aus dem Leuchtgase so schwer zu entfernenden Spuren desselben, welche bei der Verbrennung des Gases das Auftreten des vielseitig schädlich wirkenden Schwefligsäuregases verursachen. Die vielfach ausgebeutete Verwendung des Schwefelkohlenstoffs zu technischen Zwecken, namentlich als Lösungs- und Extractionsmittel für Fette und andere darin leicht lösliche Körper, hat zur Vervollkommnung der Methoden seiner Darstellung Veranlassung gegeben. Man gewinnt ihn im großen auf die Weise, daß Kohlen in hohen gußeisernen Cylindern bis zum starken Glühen erhitzt werden und durch eine bis fast auf den Boden reichende Röhre allmälig Schwefel eingetragen wird. Der entweichende Schwefelkohlenstoffdampf wird durch gute Abkühlung condensirt und das Produkt durch Rektifikation unter Mitwirkung von Substanzen, welche Schwefelwasserstoff ꝛc. binden, gereinigt.

Im reinen Zustande ist der Schwefelkohlenstoff eine farblose, leicht bewegliche, durch starkes Lichtbrechungsvermögen ausgezeichnete, eigenthümlich ätherisch riechende, scharf schmeckende Flüssigkeit von 1,27 spec. Gewicht; er siedet bei 47° und erstarrt noch nicht bei — 52°. Der käufliche ist in der Regel übelriechend durch kleine Mengen von Verunreinigungen, die ihm durch Schütteln mit Quecksilber oder Quecksilberchlorid entzogen werden können. In Wasser ist er unlöslich; mit Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen sowie verschiedenen anderen Flüssigkeiten mischt er sich in jedem Verhältniß. Für manche feste Körper ist er ein ausgezeichnetes Lösungsmittel, besonders für Schwefel, Phosphor, Fette, Harze, Jod ꝛc.; aus diesem Grunde findet er vielseitige Anwendung. Von der Löslichkeit der Fette und fetten Oele wird im großen zur Abscheidung dieser Stoffe aus thierischen und pflanzlichen Gemischen, namentlich aus Knochen und aus zerkleinerten Oelsamen, Gebrauch gemacht. Letztere Methode der Oelfabrikation erschöpft den Oelsamen vollständiger, als es durch Pressen geschieht, und liefert ein sehr reines Oel und statt der Oelkuchen einen lockern Rückstand, der nach den damit bisher angestellten Fütterungsversuchen den Preß-Oelkuchen im Futterwerthe mindestens nicht nachsteht. Die Leichtflüchtigkeit des Schwefelkohlenstoffs gestattet, sofern gut geschlossene Destillirapparate in Anwendung kommen, eine fast vollständige Wiedergewinnung desselben aus dem Oelgemische und den Rückständen. Die Löslichkeit des Chlorschwefels in Schwefelkohlenstoff benutzt man zur Uebertragung jenes Stoffes auf Kautschuk, um letzteres in den sogenannten vulkanisirten Zustand zu versetzen.

Vermöge seiner Zusammensetzung und des niedrigen Siedepunktes ist der Schwefelkohlenstoff leicht entzündlich; er verbrennt mit bläulicher Flamme zu Kohlensäure- und Schwefligsäure-Anhydrid. Manche Metalloxyde lassen sich dadurch in Schwefelmetalle verwandeln, daß man Schwefelkohlenstoffdampf über das glühende Oxyd leitet, wobei der Sauerstoff des Metalloxyds den Kohlenstoff zu Kohlensäure oxydirt. Bei niedriger Temperatur und beim raschen Verdunsten in einer feuchten Atmosphäre verbindet er sich mit Wasser zu einem krystallinischen, schon bei — 3° sich wieder zersetzenden Hydrate. Mit den Sulfiden der Alkalimetalle bildet er eigenthümliche Salze, deren Zusammensetzung an die der entsprechenden kohlensauren Salze erinnert. Werden diese Salze mit Salzsäure behandelt, so scheidet sich daraus die Schwefelkohlenstoffsäure (Kohlensulfosäure $CS_3 H_2$) als rothbraune, ölige, leicht zersetzbare Flüssigkeit ab.

§. 130. Bei der Einwirkung von Ammoniak auf die Chlorverbindungen des Schwefels bildet sich Schwefelstickstoff N S als gelbes, in Wasser unlösliches Pulver; aus einer Lösung in Schwefelkohlenstoff krystallisirt er in orangerothen, undurchsichtigen Prismen. Beim Erhitzen auf 160° sowie durch Druck oder Schlag zersetzt er sich unter ziemlich heftiger Explosion in seine Elemente. Mit Wasser und Alkalien zersetzt er sich in Ammoniak, schwefligsaure und unterschwefligsaure Salze.

Selen und Tellur.

§. 131. Es sind dies zwei Elemente, welche zu keinen agronomischen Betrachtungen Veranlassung geben, hier aber doch wenigstens wegen des allgemeinen wissenschaftlichen Interesses, welches sie darbieten, erwähnt zu werden verdienen.

Das Selen Se, Atomgewicht 79,4, wurde von Berzelius 1817 in dem Schlamme aus den Bleikammern einer schwedischen Schwefelsäurefabrik aufgefunden und als besonderes Element erkannt. Den Namen (von σελήνη, der Mond) gab er diesem Stoffe, um dadurch die von ihm erkannte chemische Aehnlichkeit mit dem schon bekannt gewesenen Tellur (von tellus, die Erde) auszudrücken. Diese Aehnlichkeit wurde wissenschaftlich am bedeutungsvollsten, als Mitscherlich 1827 die der Schwefelsäure correspondirend zusammengesetzte Selensäure entdeckte und an den Verbindungen dieser Säure, verglichen mit den entsprechenden schwefelsauren Salzen, eine ausgezeichnete weitere Bestätigung seiner großen Entdeckung des Isomorphismus, d. i. des Gesetzes, wonach das bei correspondirend zusammengesetzten Verbindungen die Gleichheit der Krystallform Bedingende in der dem gleichen Typus angehörigen Zusammensetzung zu suchen sei, erkannte. Das Selen kommt sehr selten und auch dann immer nur sparsam in der Natur vor, hauptsächlich an Blei gebunden, auch in dem vulkanischen Schwefel der liparischen Insel Volcano, und in einigen Schwefelkiesen, aus denen es, wenn sie zur Schwefelsäurefabrikation dienen, zum Vorschein kommt. Seine Darstellung

beruht darauf, daß man die Materialien (Selenblei, oder wenigstens den aus Selen, Schwefel, Arsenik und anderen Stoffen bestehenden Bodenschlamm aus den Bleikammern von Schwefelsäurefabriken, welche selenhaltige Kiese verarbeiten, auch den Flugstaub einzelner Röstöfen) mit Wasser zum Brei anrührt, etwas concentrirte Salpetersäure und (wenn nicht Selenschlamm verarbeitet wird) Schwefelsäure zusetzt und unter zeitweiligem Zusatz von Salpetersäure erwärmt, bis keine Einwirkung mehr stattfindet. Man versetzt mit mehr Wasser, entfernt die Salpetersäure möglichst durch Abdampfen und erwärmt den Rückstand, um die vorhandene Selensäure in selenige Säure überzuführen, mit concentrirter Salzsäure, löst in Wasser, filtrirt und leitet Schwefligsäure-Anhydrid ein; das hierbei reducirte und als rothes Pulver gefällte Selen wird umgeschmolzen. — Das Selen ist ein fester Körper, zeigt in derben Massen grauschwarzes Ansehen und glasig muschligen Bruch, ist spröde, geruch- und geschmacklos, Nichtleiter der Elektricität; in dünnen Schichten, ebenso als feines Pulver, besonders aus einer Lösung gefällt, sieht es schön braunroth aus. Bei 217° schmilzt es, nachdem es durch den zähflüssigen plastischen Zustand, in welchem es sich zu sehr dünnen Fäden ausziehen läßt, hindurchgegangen ist; bei ungefähr 700° kocht es und erscheint als tiefgelb gefärbtes Gas. Nach dem Erstarren aus dem geschmolzenen Zustande ist es amorph und von 4,28 spec. Gew. Erwärmt man es in diesem Zustande auf 79°, so nimmt es unter plötzlicher starker Wärmeentwickelung (wobei die Temperatur bis über 200° steigen kann) körnig krystallinische Beschaffenheit an, zeigt sich dann dunkelgrau gefärbt, hat einen höhern Schmelzpunkt und das spec. Gew. von 4,8. In dem Löslichkeitsverhalten erinnert das Selen an den Schwefel, steht demselben aber in dem Grade der Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff ꝛc. nach, unterscheidet sich von demselben auch durch einen gewissen Grad von Löslichkeit in concentrirter Schwefelsäure, aus welcher Lösung es durch Wasser als röthliches Pulver niedergeschlagen wird. Unter Luftzutritt erhitzt verbrennt es mit blauer Flamme und Verbreitung eines eigenthümlichen Geruches nach faulem Kohl oder Rettig. Von den Oxyden des Selens sind zwei bekannt, die selenige Säure und die Selensäure. Erstere bildet farblose, undurchsichtige, säulenförmige Krystalle und hat die Zusammensetzung $Se\,O_3\,H_2$. Sie löst sich leicht in Wasser; beim Erhitzen zerfällt sie in das Anhydrid und Wasser. Durch reducirende Agentien wird sie sehr leicht zu Selen reducirt. Das Selenigsäure-Anhydrid entsteht beim Erhitzen von Selen an der Luft, bildet lange, vierseitige Prismen, sublimirt bei ungefähr 400° und ist in Wasser leicht löslich unter Bildung von seleniger Säure. Die Selensäure $Se\,O_4\,H_2$ wird am leichtesten erhalten, indem man zu in Wasser suspendirtem selenigsaurem Silber so viel Brom setzt, bis die Flüssigkeit sich bleibend roth färbt, und die filtrirte Lösung verdunstet. Die concentrirteste Säure hat ein spec. Gewicht von 2,62 und verhält sich sowohl im freien Zustande, als in ihren Salzen ganz analog der Schwefelsäure. Beim Erhitzen über 280° zersetzt sie sich in Selenigsäure-Anhydrid, Sauerstoff und

Wasser. — Die Verbindungen des Selens mit den übrigen Elementen verhalten sich ganz wie die entsprechenden Schwefelverbindungen.

§. 132. Das Tellur Te, Atomgewicht = 128. Es kommt als seltene Mineralsubstanz theils frei, theils mit Wismuth, Blei, Silber, Gold verbunden vor. Seinen physikalischen Eigenschaften nach stimmt es mehr mit den Metallen überein, dem chemischen Charakter nach gehört es aber mit dem Schwefel und Selen zusammen in eine Gruppe. Es ist zinnweiß, vollkommen metallisch glänzend, Halbleiter der Elektricität, hat ein blättrig krystallinisches Gefüge, 6,2578 spec. Gew., schmilzt noch unter der Rothglühhitze, über 500°, und verdampft in höherer Temperatur. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich, ohne sich zu oxydiren, mit graurother Farbe und wird aus dieser Lösung beim Verdünnen mit Wasser niedergeschlagen. An der Luft erhitzt verbrennt es mit blauer Farbe und ohne Geruchsentwickelung zu Tellurigsäure-Anhydrid, TeO_2. In starker Kalilauge löst es sich beim Kochen unter Bildung von Tellurkalium und tellurigsaurem Kalium; beim Verdünnen der weinrothen Lösung mit Wasser, noch mehr beim Hineinleiten von schwefliger Säure wird das Tellur wieder gefällt, und zwar als graues amorphes Pulver. — Die tellurige Säure (TeO_3H_2) sowie die Tellursäure (TeO_4H_2) bilden sich auf ähnliche Weise wie die entsprechenden Säuren des Selens, ebenso die Verbindungen mit den übrigen Elementen.

Der Phosphor.

Zeichen: P, Atomgewicht = 31.

§. 133. Phosphore (Lichtträger, von φῶς das Licht und φέρω ich trage) hießen, bis der Name für das hier abzuhandelnde Element ausschließlich in Anwendung kam, die in der Mitte des 17. Jahrhunderts bekannt gewordenen Stoffe, welche, wie der bononische Leuchtstein (Schwefelbaryum) oder Balduin's sogenanntes phosphorum hermeticum (wasserfreies salpetersaures Calcium), ohne eigentliche Verbrennungserscheinungen ein im Dunkeln bemerkliches schwaches Licht entwickeln. Es erregte großes Aufsehen, als man bald nach der Entdeckung jener Stoffe, welche die Eigenschaft zu leuchten durch Bestrahltwerden von der Sonne empfangen, erfuhr, ein Chemiker Namens Brand in Hamburg habe ein Präparat dargestellt, welches jene Eigenschaft auch unabhängig von der Einwirkung des Sonnenlichtes und dauernd zeige. Der Berliner Chemiker Kunckel, sehr eifrig bemüht, sich darüber näher zu unterrichten, fand, als er Brand besuchte, die Angabe bestätigt, konnte dessen Verfahren, das Präparat darzustellen, nicht ermitteln, und versuchte nun selbst das Geheimniß der Bereitung dieses Phosphors zu ergründen. Dies gelang ihm auch bald darauf mit Hülfe der ihm zugekommenen Notiz, Brand verwende viel Urin zu seinen Experimenten, indem er den trocknen Rückstand von abgedampftem Urin einer gewaltsamen Procedur, ähnlich derjenigen, welche man mit den zu alchymistischen Zwecken tractirten

Stoffen damals vorzunehmen pflegte, unterwarf. Zu gleichem günstigen Resultate gelangte Boyle in London, welcher durch Krafft in Dresden das von Brand erkaufte Geheimniß 1677 erfahren hatte. Das Darstellungsverfahren, hauptsächlich darin bestehend, daß der mit Sand vermischte Verdampfungsrückstand des Urins bei sehr hoher Temperatur der Destillation unterworfen wurde, gab so wenig Ausbeute, daß noch 1730 das Loth Phosphor mit 5 bis 10 Ducaten bezahlt wurde. Die erste weitere Vervollkommnung der Darstellung geschah durch Marggraf in Berlin 1743, welcher einen Zusatz von Chlorblei und Kohle zu dem abgedampften Urin empfahl. Derselbe bestätigte auch in demselben Jahre die schon von Albinus 1688 gelehrte Bereitung von Phosphor aus Senf und Kresse. So war die erste Darstellung des Phosphors zugleich die wichtige Entdeckung seines Vorhandenseins im Pflanzen- und Thierkörper. Sein Vorhandensein in den Knochen, daß die in diesen enthaltene erdige Substanz von Phosphorsäure gesättigt sei, wurde 1769 von dem schwedischen Chemiker Gahn und fast gleichzeitig von Scheele erkannt. Gahn wies die Phosphorsäure auch 1780 zuerst im Mineralreiche, nämlich in dem Pyromorphit (phosphorsaurem Blei) nach, Klaproth und Proust als an Kalkerde gebunden in dem Apatit. Die Untersuchung Lavoisier's über die Verbrennungstheorie, wobei die Bildung der Phosphorsäure als Verbrennungsprodukt des Phosphors eine große Bedeutung erlangte, führte zu der an die Entdeckung des Sauerstoffs (1777) sich alsbald anschließenden allgemeinen Annahme, daß der Phosphor ein chemisches Element sei. Die der neueren Zeit angehörenden ausgedehnten Untersuchungen über die Gegenwart von phosphorsauren Salzen, überhaupt Phosphorverbindungen im lebenden Thier- und Pflanzenkörper, damit im Zusammenhang seine Nachweisung in Ackererden und Düngungsmitteln gehören zu den wichtigsten und lehrreichsten Forschungsobjekten der Agriculturchemie.

Im freien Zustande ist der Phosphor nur Kunstprodukt. Sein Vorkommen in der Natur beschränkt sich weit überwiegend, vielleicht ausschließlich, auf die Verbindungsform desselben als Phosphorsäure. Diese und die wichtigsten ihrer in der Natur vorkommenden Salze werden uns daher Veranlassung geben, uns über jenes Vorkommen speciell zu unterrichten. Ebenso wie der Phosphor zuerst aus organischen Körpern dargestellt ist, so hat auch die allverbreitete Gegenwart desselben in der Thier- und Pflanzenwelt dazu angeregt, ihn in der unorganischen Natur aufzusuchen. Es hat sich gezeigt, daß er in der That zu den über die ganze Erdoberfläche verbreiteten Bestandtheilen der Mineralwelt gehört, wenn auch sein Vorkommen meistens auf kleinste, nur empfindlichen analytischen Hülfsmitteln erkennbare Quantitäten beschränkt ist. Alle Gebirgsarten enthalten wenigstens Spuren von phosphorsauren Salzen, und deren Gegenwart in den Verwitterungsprodukten der Gebirge ist eine von den wichtigsten Grundbedingungen für die Existenz der Pflanzenwelt.

Die Darstellung des Phosphors beruht auf der zersetzenden Einwirkung von Kohle auf Phosphorsäure bei der Temperatur der Weißglühhitze. Der Proceß ist Gegenstand eines nur im großen renti-

renden fabrikmäßigen Betriebes, welcher sich durch den bedeutenden Verbrauch des Phosphors zur Zündmasse der Reibzündhölzchen motivirt. Es dient dazu nicht reine Phosphorsäure, sondern das nicht ganz kalkfreie phosphorsäurehaltige Gemisch (saures phosphorsaures Calcium), welches man durch Zersetzung weißgebrannter Knochen mittelst einer entsprechenden Menge von Schwefelsäure erhält. Die Knochen sind das am leichtesten überall herbeizuschaffende phosphorsäurehaltige Material. Ihre Zusammensetzung, also der Procentgehalt an den Hauptbestandtheilen, bietet nach der Thierklasse, nach Alter und Gesundheitszustand des Thieres und den verschiedenen Theilen des Skelets, die käuflichen Knochen auch noch außerdem je nach der Behandlung, welche sie erfahren haben, mancherlei Schwankungen innerhalb gewisser Grenzen dar. Im großen Durchschnitt kann man annehmen, daß sie (ausgetrocknet) aus 30 bis 33 Gewichtstheilen verbrennlicher und 67 bis 70 unorganischer Substanz bestehen. Letztere, die sogenannte Knochenerde, bleibt mit den allgemeinen Formumrissen und der Structur der Knochen als weiße, cohärente, ziemlich leicht pulverisirbare Substanz zurück, wenn man durch Erhitzen bei Zutritt der Luft die organische Substanz herausbrennt. Der Hauptbestandtheil der weißgebrannten Knochen, 80 bis 85 Procent betragend, ist neutrales phosphorsaures Calcium von der durch die Formel $(PO_4)^2 Ca_3$ ausgedrückten Zusammensetzung. Außerdem enthalten sie ungefähr 13,5 kohlensaures Calcium und 1,5 phosphorsaures Magnesium. Bei der Einwirkung einer Säure auf Knochenerde wird zunächst das kohlensaure Calcium afficirt. Dasselbe erfordert sein annähernd gleiches Gewicht concentrirter englischer Schwefelsäure. 80 Gewichtstheile phosphorsaures Calcium verlangen, um ihr ganzes Calcium oder nur $^2/_3$ desselben an Schwefelsäure abzutreten, 75,87 resp. 50,58 Gewichtstheile concentrirter englischer Schwefelsäure. Im letzteren Falle, wenn sie also $^2/_3$ des Calciums verlieren, bildet sich das in Wasser lösliche saure phosphorsaure Calcium $(PO_4H_2)^2 Ca$, während die Schwefelsäure mit dem übrigen Calcium Gyps bildet. Das Fabrikationsverfahren besteht nun im Wesentlichen darin, daß Knochenasche mit $^2/_3$ ihres Gewichts Schwefelsäure vermischt und durch Einleiten von Wasserdampf 24 Stunden lang erhitzt wird. Der Brei wird darauf mit Wasser vermischt, die Flüssigkeit durch Absetzenlassen oder Filtriren von dem in Wasser unlöslichen Gyps getrennt und in bleiernen Pfannen bis zur Syrupsconsistenz abgedampft, darauf mit $^1/_5$ vom Gewichte des Syrups Kohlenpulver gemengt, das Ganze in einem eisernen Kessel vollends unter Umrühren zur Trockne verdampft, die Hitze zuletzt bis zur möglichsten Entwässerung gesteigert, und nun die Masse in Retorten von schwerschmelzbarem Steinzeug gebracht, welche in einem Flammofen den zur Zersetzung der Phosphorsäure erforderlichen Hitzegrad erfahren, so lange noch Phosphordämpfe durch ein als Vorstoß dienendes Kupferrohr in die mit kaltem Wasser gefüllte Vorlage übergehen und sich hier unter Wasser verdichten. Unter Bildung von Kohlenoxyd entweicht die Hälfte des Phosphors, während die andere Hälfte als pyrophosphorsaures Calcium zurückbleibt. Der in der Vorlage angesammelte Phosphor wird

von den begleitenden verunreinigenden Beimengungen dadurch befreit, daß man ihn mehrmals aus eisernen Retorten destillirt, oder durch Erwärmen des ihn bedeckenden Wassers auf 60° schmilzt, in einen Sack von Gemsleder einbindet und mittelst hinreichend starken allmälig gesteigerten Druckes durch diesen hindurchpreßt. Indem man ihn in Glasröhren erstarren läßt, erhält man ihn in der gestängelten Form, in der er meistens im Handel vorkommt.

§. 134. Der Phosphor, wie er aus dem beschriebenen Fabrikationsverfahren hervorgeht, ist frisch dargestellt im reinsten Zustande fast farblos und sehr durchscheinend, gewöhnlich jedoch schwach gelblich gefärbt. Sein spec. Gew. ist = 1,83. Für gewöhnlich zeigt er keine deutliche krystallinische Beschaffenheit; scheidet er sich jedoch aus einer Lösung in einem ätherischen Oele, Schwefelkohlenstoff, Chloroform ꝛc. durch Verdampfung des Lösungsmittels oder aus Schwefelphosphor durch Abkühlung des Gemisches ab, so erhält man deutliche rhombendodekaëdrische Krystalle. Bei 15 bis 20° hat er ungefähr die Consistenz des Wachses und läßt sich wie dieses biegen und schneiden; in der Kälte ist er spröde. Mit Zunahme der Temperatur wird er weicher und dehnt sich dabei so aus, daß unmittelbar vor dem Schmelzen sein Volumen = 1,017 desjenigen bei 0° ist. Der Schmelzpunkt liegt bei 44°; im Momente des Schmelzens tritt eine plötzliche weitere Volumsvermehrung um 3,14 Procent ein, so daß das Volumen des flüssigen Phosphors bei der Temperatur des Schmelzpunktes ungefähr um 5 Procent größer ist als jenes, welches dieselbe Gewichtsmenge festen Phosphors bei 0° einnimmt. Zeigt sich der Phosphor bei gewöhnlicher und selbst etwas erhöhter Temperatur spröde, so darf man voraussetzen, daß er Schwefel beigemischt enthält, von welchem schon weniger als $^1/_{1000}$ genügt, ihm diese Eigenschaft zu geben. Im geschmolzenen Zustande erscheint er als eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit. Unter einer alkalischen Flüssigkeit geschmolzen bleibt er oft noch lange bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Der Phosphor siedet bei 290° und wird dabei zu einem farblosen Gase von 4,284 spec. Gewicht. Eine bemerkliche Verdampfung findet schon bei gewöhnlicher Temperatur und selbst noch weit unter 0° statt. Auch von der Oberfläche des Wassers, unter welchem Phosphor aufbewahrt wird, entwickeln sich Phosphordämpfe, so daß der Phosphor in der Luft über dem Wasser durch den Geruch und durch chemische Reactionen erkannt werden kann. Um diese Thatsache zu erklären, darf man annehmen, es bilde sich unter Wasser Phosphordampf, welcher sich in dem Wasser löst und von diesem abgedunstet wird. — Zu den Lösungsmitteln des Phosphors gehören fette und ätherische Oele, Alkohol, Aether, Chloroform; besonders reichlich löst er sich in Schwefelkohlenstoff. — Bei der Aufbewahrung unter Wasser wird die Oberfläche der Phosphorstücke nach einiger Zeit weiß in Folge einer Einwirkung des Wassers, welche allmälig tiefer in die Masse eindringt, so daß sich eine förmliche weiße Rinde bildet, welche vielleicht nur von einer andern krystallinischen Anordnung der Theilchen des Phosphors herrührt. Je vollständiger die Phosphoroberfläche diese Umänderung erlitten hat, um so mehr ist die

Verdampfung, das Hervortreten des charakteristischen Geruchs und die ozonisirende Einwirkung auf Sauerstoffgas vermindert. Man muß daher von Phosphorstücken, welche zu Ozonisirungsversuchen dienen sollen, die Rinde erst entfernen. — Schon beim Ozon ist erwähnt, daß der eigenthümliche Geruch des Phosphors, den Jedermann von den Reibzündhölzern her kennt, wahrscheinlich nicht ihm selbst zugehört, sondern vielmehr durch den in Berührung mit dem Phosphor ozonisirten Sauerstoff bedingt ist.

Unter Einwirkung des Sonnenlichtes nimmt der Phosphor durch seine ganze Masse hindurch eine braunrothe Färbung an und damit zugleich auch in anderen Beziehungen abweichende Eigenschaften, ohne dabei chemisch verändert zu werden. Dieses wegen seiner völligen Unkrystallinität als amorpher Phosphor bezeichnete Umwandlungsprodukt ist gegenüber dem gewöhnlichen Phosphor eines der frappantesten Beispiele von Allotropie, weil beiderlei Modificationen in so vielfachen Beziehungen stark hervortretende Verschiedenheiten in den physikalischen sowohl als chemischen Eigenschaften, auch in der Wirkung auf den thierischen Organismus darbieten, und die eine Form leicht und sicher in die andere übergeführt werden kann. Die Ueberführung des gewöhnlichen Phosphors in die amorphe Modification geschieht am besten und schnellsten durch Erhitzen auf 300° in luftdicht verschlossenen eisernen Gefäßen. Durch Schwefelkohlenstoff, worin der amorphe Phosphor völlig unlöslich ist, lassen sich diesem die beigemengten Reste des gewöhnlichen entziehen.

Der amorphe Phosphor erscheint als glanzloses braunes oder dunkelcarmoisinrothes Pulver, oder in dunkelbraunen festen zerreiblichen Stücken von muschligem Bruch und metallähnlich glänzender Bruchfläche. Sein spec. Gew. ist = 2,1, also beträchtlich größer als dasjenige des gewöhnlichen Phosphors. Er leuchtet nicht im Dunkeln, ist völlig geruchlos, verdampft auch nicht bei gewöhnlicher Temperatur, schmilzt selbst bei 300° noch nicht und ist in Schwefelkohlenstoff und anderen Lösungsmitteln des gewöhnlichen Phosphors unlöslich. Er ist nicht giftig.

Wird amorpher Phosphor in einem luftleeren zugeschmolzenen Rohre auf 530° erhitzt, so setzen sich in dem etwa 440—450° heißen Theile des Rohres mikroskopisch kleine, schwarze, metallisch glänzende Krystalle ab; dieselben bilden sich auch beim Erhitzen von gewöhnlichem Phosphor mit Blei auf sehr hohe Temperatur in ebenfalls luftleeren, zugeschmolzenen Röhren, haben ein spec. Gewicht von 2,34 und stellen so eine dritte schwarze Modification des Phosphors dar.

§. 135. Chemische Eigenschaften des Phosphors. Der Phosphor zeigt in seinem chemischen Verhalten eine große Aehnlichkeit mit dem Stickstoff. Wie dieser ist er bald drei- bald fünfwerthig und in Folge dessen zeigen seine Verbindungen dieselbe Zusammensetzung wie die entsprechenden Stickstoffverbindungen.

Zu den am freien Phosphor besonders hervortretenden chemischen Eigenschaften gehören diejenigen, welche die Modification des gewöhnlichen Phosphors in ihrem Verhalten zum Sauerstoff zeigt. Sofern die

betreffenden Erscheinungen sich auf das Ozon und dessen Bildung beziehen, ist schon bei diesem (§. 27) davon die Rede gewesen. Nimmt man ein Stück Phosphor aus dem Wasser heraus, unter welchem es, um vor Entzündung geschützt zu sein, aufbewahrt war, und bringt es an die Luft, so umgiebt es sich sogleich mit einem leichten weißen Nebel, der aus Partikelchen von phosphoriger Säure besteht und sich durch Oxydation des verdampfenden Phosphors auf Kosten des umgebenden Sauerstoffs bildet. Dieser schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehende Oxydationsproceß ist mit der den Phosphor so sehr auszeichnenden, kleinste Mengen desselben noch erkennen lassenden Erscheinnng des Leuchtens und mit Ozonbildung verbunden. Aus einer abgesperrten Luftmenge entnimmt der Phosphor durch diese fortgesetzte langsame Oxydation nach und nach sämmtlichen Sauerstoff und kann daher als eudiometrisches Hülfsmittel dienen. Tritt die Luft frei hinzu, so bewirkt die Oxydationswärme alsbald eine Steigerung der Temperatur bis zum Schmelzen des Phosphors; ist sie bis ungefähr 50° gestiegen, so entzündet sich der Phosphor und verbrennt nun mit intensiver Feuererscheinung und unter Entwickelung eines dicken weißen Rauches zu Phosphorsäure-Anhydrid $P_2 O_5$, aus dessen Partikelchen der Rauch besteht. Ebenso wie es nur einer geringen Erwärmung bedarf, um den Phosphor zu entzünden, so wird die Entzündung auch durch bloßes Reiben auf einer rauhen Fläche bewirkt (worauf seine Anwendung als wesentlicher Bestandtheil der Zündmasse an den Streichzündhölzern beruht). Selbst unter Wasser brennt der Phosphor mit starker Licht- und Wärmeentwickelung, wenn man, während er geschmolzen ist, Sauerstoffgas hinzuleitet. — Der amorphe Phosphor zeigt sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft unveränderlich, er wirkt nicht ozonisirend auf Sauerstoffgas und kann im vollkommen trockenen Zustande stark gerieben werden ohne sich zu entzünden. Erst bei 260° entzündet er sich an der Luft. Seine Entzündung kann auch durch Reiben mit gewissen Oxyden und Superoxyden, z. B. Bleisuperoxyd, bewirkt werden.

Bedeutung des Phosphors in agronomischer Beziehung.

§. 136. Schon aus der Thatsache, daß in allen lebenden Körpern und in jedem Organe derselben Phosphorverbindungen constant angetroffen werden; daß ferner die Menge derselben überall da, wo wir einem Endziele des organischen chemischen Bildungsprocesses begegnen, z. B. bei den Pflanzen in den Samen, innerhalb nur enger Grenzen schwankt; daß sie in den Organen und Gebilden, welche der Organismus sich als Herd von Neubildungen oder als Nahrungsmaterial schafft und resp. ansammelt, stets am reichlichsten enthalten sind; besonders aber auch aus dem Verhältniß des im allgemeinen relativ nur sparsamen, oft kaum nachweisbaren Vorhandenseins derselben in äußeren Medien, welche der organischen Schöpfung als Nahrungsquelle dienen, zu der Reichlichkeit ihrer Ansammlung im Pflanzen- und Thierkörper dürfen

wir folgern, daß sie dem organischen Leben dienstbar und unentbehrlich sind. Die wichtigste Bestätigung dieser Annahme finden wir aber, was zunächst die Pflanzenwelt betrifft, in den Erfahrungen über die Abhängigkeit des Gedeihens der Vegetation und der Ernteresultate von dem Vorhandensein phosphorsaurer Salze im Boden und Dünger. Die hierbei im großen gemachten landwirthschaftlichen Erfahrungen sind gleichwerthig den Ergebnissen von Vegetationsversuchen im kleineren Maßstabe, bei denen es möglich war, bald das Vorhandensein von Phosphorverbindungen in dem alle übrigen Ernährungsbedingungen erfüllenden Medium des Vegetationsprocesses ganz auszuschließen und dadurch Ernährung und Wachsthum ganz zu hemmen, bald ihre Menge auf ein unzureichendes Maß beschränkend ein verkümmertes, bald durch ausreichende Quantität ein reiches und üppiges Wachsthum herbeizuführen. — Wir haben keinen Grund daran zu zweifeln, daß die in den Pflanzen enthaltenen Mengen von Phosphor ein annähernd richtiger Zahlenausdruck für die Menge desselben seien, deren jede Pflanze zu ihrer Ernährung, resp. jedes einzelne Pflanzenorgan zu seiner Ausbildung bedarf. Die in den Analysen der Ernteprodukte aufgeführten Aschenmengen und die Phosphorsäureprocente dieser Aschen gewinnen zugleich dadurch eine große agronomische Bedeutung, daß die Gewächse in ihrem Bedarfe an Phosphor nur auf den Boden angewiesen sind, unter den Bodenbestandtheilen aber die Phosphorsäure meistens nicht nur in sparsamen, also durch die Pflanzencultur leicht erschöpfbaren Mengen, sondern auch, wenigstens zum größten Theile, in unlöslichen oder überhaupt den Gewächsen unzugänglichen Verbindungsformen auftritt. In Bezug auf die Menge der in den Pflanzenaschen vorhandenen Phosphorsäure ist darauf aufmerksam zu machen, daß dieselbe zum größten Theil in den Pflanzen fertig gebildet war (als phosphorsaure Salze), zu einem geringen Theile aber auch von anderen in den Pflanzen vorhandenen Verbindungsformen des Phosphors stammt.

Für die vorliegende allgemeine Betrachtung dieser Verhältnisse genügt es, uns den Phosphorsäure- resp. Phosphorgehalt von einigen der wichtigsten Repräsentanten der landwirthschaftlichen Culturgewächse, soweit zuverlässige Aschenanalysen darüber Auskunft gaben, zu vergegenwärtigen.

Name der Pflanzen	Durchschnittliche Aschenmenge von 100 Theilen der trockenen Pflanzensubstanz	Durchschnittliche Procente an Phosphorsäure in der Asche	Berechneter Procentgehalt der trockenen Pflanzensubstanz	
			an Phosphorsäure	an Phosphor
A. Samen				
Weizen	1,8	47,0	0,864	0,369
Roggen	2,0	47,0	0,940	0,410
Gerste } mit den Spelzen	2,5	39,0	0,975	0,425
Hafer } mit den Spelzen	2,75	30,0	0,825	0,360
Mais	1,5	50,0	0,750	0,323
Buchweizen	2,1	50,0	1,050	0,459
Erbsen	2,5	40,0	1,000	0,437
Bohnen (Vicia Faba)	3,0	40,0	1,200	0,524
Raps	4,0	40,0	1,600	0,700
Lein	4,5	40,0	1,800	0,786
B. Blätter und Stengel				
Weizenstroh	5,0	5,0	0,250	0,109
Roggenstroh	4,0	3,8	0,152	0,066
Gerstenstroh	4,5	3,5	0,157	0,067
Haferstroh	6,0	3,0	0,180	0,078
Maisstroh	5,0	15,0	0,700	0,306
Erbsenstroh	5,0	12,0	0,600	0,262
Bohnenstroh	5,0	8,0	0,400	0,175
Rapsstroh	4,0	8,0	0,320	0,140
Flachsstengel	3,3	13,0	0,468	0,204
Kartoffelkraut	12,0	2,0	0,240	0,105
Runkelrübenblätter	16,0	3,0	0,480	0,210
Lein (ganze Pflanze)	4,5	14,0	0,630	0,275
Hanf (desgl.)	4,5	11,0	0,495	0,216
Tabak (Stengel u. Blätter)	20,0	4,0	0,800	0,350
Kleeheu	6,5	8,6	0,552	0,241
Wiesenheu	8,0	7,0	0,560	0,244
C. Knollen und Wurzeln				
Kartoffeln	3,5	16,0	0,560	0,244
Runkelrüben	7,0	8,0	0,560	0,244

Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, welche Quantitäten von Phosphorsäure je nach den Ernteerträgen durch diese dem Boden entzogen werden, und ebenso welche Mengen eines Düngers von bestimmtem Phosphorsäuregehalt dazu erforderlich sind, für den Verlust vollen Ersatz zu geben. Nehmen wir den Ertrag einer Weizenernte an Körnern zu 2000 Kilogramm, an Stroh zu 4000 Kgr. pro Hektare an, so repräsentirt diese Ernte eine Phosphorsäuremenge von 16,92 Kgr. in den Körnern und 10,0 im Stroh, zusammen also 26,92 Kgr. (entsprechend 11,754 Phosphor). Für 1000 Kgr. Erbsen und die dreifache Menge an Stroh berechnen sich 10 resp. 18, zusammen 28 Kgr. Phosphorsäure (= 12,225 Phosphor). Eine Rapsernte an 2000 Kgr. Samen und 4000 Kgr. Stroh enthält 32 resp. 12,8, zusammen 44,8 Kgr. Phosphorsäure

(= 19,56 Phosphor). In 20000 Kgr. Kartoffeln (5000 Kgr. trockner Substanz) sind 28 Kgr. Phosphorsäure (= 12,225 Phosphor), in 4000 Kgr. Wiesenheu 22,4 (= 9,78 Phosphor) enthalten. — Es läßt sich hiernach für jede Düngerart von bekannter Zusammensetzung berechnen, wie viel davon nöthig ist, um den durch eine Ernte dem Boden entnommenen Phosphor zu ersetzen. Enthält der Stallmist, wie man es durchschnittlich wohl annehmen kann, 0,25 Procent Phosphorsäure, so entsprechen 10000 Kgr. desselben (10 Fuder) annähernd dem Phosphorsäuregehalte einer Getreideernte von 1 Hektare, oder fast die doppelte Menge demjenigen einer Rapsernte. Der Phosphorsäuregehalt des aufgeschlossenen peruanischen Guanos beträgt 10 Procent, in dem durch die Phosphorsäure bedingten Düngungseffekte ist 1 Gewichtstheil Guano ein Aequivalent für 40 Theile Stallmist, oder 25 Kgr. Guano leisten so viel als 1000 Kgr. Stallmist. Knochenmehl enthält 20 bis 24 Proc. Phosphorsäure, Mejillonesguano 35 bis 38, die Phosphorite 30 bis 37 Procent, dagegen Blut (im frischen Zustande) nur 0,053 Procent.

So fest begründet auch unsere Ueberzeugung von der Bedeutung des Phosphors für die vital-chemischen Vorgänge in der Pflanze gelten kann, so ist doch unser Wissen über die Art seines Eingreifens in jene Vorgänge noch sehr unvollkommen und unbefriedigend. Wenn es auch einige phosphorhaltige organische Verbindungen giebt, welche beim Einäschern kein phosphorsaures Salz, sondern freie Phosphorsäure hinterlassen, so ist damit noch nicht erwiesen, daß der Phosphor in diesen Verbindungen einen Elementarbestandtheil der organischen Substanz ausmacht; es ist vielmehr sehr wahrscheinlich, daß der Phosphor nur als Phosphorsäure in der Natur vorkommt.

Einen wichtigen Beitrag zur Würdigung der Phosphorsäure als unentbehrliches Hülfsmaterial für die organisch chemischen Processe in den Pflanzen hat V. Mayer durch eine vergleichende Untersuchung über das Verhältniß des Stickstoffs zur Phosphorsäure in verschiedenen Samen gegeben. Er folgert aus den Resultaten dieser Untersuchung: die Existenz der eiweißartigen Stoffe sei geradezu bedingt durch die Gegenwart phosphorsaurer Salze, so daß zwischen jenen Stoffen und der Phosphorsäure resp. den phosphorsauren Salzen ein bestimmtes Verhältniß bestehe, und also mit Zunahme der Menge von eiweißartiger Substanz in einer Pflanze eine proportionale Zunahme der Phosphorsäuremenge stattfinde; ferner dieses Verhältniß sei für jeden besonderen eiweißartigen Stoff (für lösliches Pflanzeneiweiß, Legumin und für Kleber) ein anderes, so nämlich, daß z. B. bei den Samen der Leguminosen, in denen neben löslichem Eiweiß hauptsächlich Legumin enthalten ist, auf dieselbe Menge Phosphorsäure $1\frac{1}{2}$ bis 2 mal so viel Stickstoff kommt, als in den Getreidearten, welche statt des Legumins Kleber enthalten. Mayer fand bei 11 verschiedenen Roggenproben in 100 Theilen trockner Substanz durchschnittlich 0,995 Phosphorsäure und 2,206 Stickstoff, also auf 1 Gewichtstheil Phosphorsäure 2,217 Stickstoff; bei 11 verschiedenen Weizenproben in 100 Theilen trockner Substanz durchschnittlich 1,078 Phosphorsäure und 2,203 Stickstoff, also auf 1 Theil Phosphorsäure 2,044

Stickstoff; bei 10 Proben Gerste durchschnittlich 0,876 Phosphorsäure und 1,780 Stickstoff, d. i. auf 1 Theil Phosphorsäure 2,032 Stickstoff; in 1 Probe Mais 0,913 Phosphorsäure und 1,74 Stickstoff, d. i. auf 1 Theil Phosphorsäure 1,906 Stickstoff; ferner in 3 verschiedenen Erbsensorten durchschnittlich 1,297 Phosphorsäure und 4,643 Stickstoff, d. i. auf 1 Theil Phosphorsäure 3,58 Stickstoff; in 5 Bohnensorten durchschnittlich 1,25 Phosphorsäure und 4,275 Stickstoff, d. i. auf 1 Theil Phosphorsäure 3,42 Stickstoff; in 1 Probe Wicken 1,04 Phosphorsäure und 4,00 Stickstoff, d. i. auf 1 Theil Phosphorsäure 3,846 Stickstoff. Auch zeigte sich ein Unterschied nach den verschiedenen Partien eines und desselben Samens: 100 Gewichtstheile trockner Substanz feinsten Weizenmehles enthielten 2,00 Phosphorsäure und 2,01 Stickstoff, entsprechend dem Verhältniß von 1 zu 1,005, grobe Weizenkleie dagegen enthielt 2,82 Procent Phosphorsäure und 4,32 Stickstoff, d. i. auf 1 Theil Phosphorsäure 1,532 Stickstoff.

§. 137. Dem thierischen Körper ist freier Phosphor in der gewöhnlichen Modification ein starkes Gift, wenn er in den Darmkanal eingeführt wird. Außerordentlich kleine Mengen, sowohl in Substanz wie namentlich in aufgelöster Form (z. B. Wasser, welches in Berührung mit Phosphor war, oder eine Auflösung von Phosphor in einem fetten Oele) genügen, ein Thier zu tödten, und es scheint die giftige Wirkung bei verschiedenen Thierklassen ziemlich dieselbe zu sein. Die Verwendung von Phosphor als Rattengift ist allgemein bekannt. Er wird zu diesem Zwecke mit der 50- bis 60fachen Menge heißen Wassers übergossen, ebenso viel Mehl, auch wohl gewürzige, den Phosphorgeruch verdeckende und das Ungeziefer herbeilockende Stoffe zugesetzt, und das Gemisch zu einem Teige von steifer Consistenz geknetet.

Was oben von der Bedeutung des Phosphors als eines den lebenden Körpern überhaupt und den Pflanzen insbesondere angehörenden Elementarbestandtheiles und von der Betheiligung einiger Verbindungen desselben an den wichtigsten organisch-chemischen Vorgängen gesagt ist, hat mindestens in gleichem Grade und Umfange auch Anwendung auf den thierischen Körper. Zu den Substanzen des Thierkörpers, welche entschieden phosphorhaltig sind, von welchen es aber noch zweifelhaft ist, in welcher Verbindungsform der Phosphor sich darin findet, gehören gewisse Bestandtheile in den Fettgemischen des Gehirns und des Eidotters, ferner die Substanz des Sperma's. — Phosphorsaure Salze sind in allen festen und flüssigen Gebilden des Thierkörpers, in den Organen und deren einzelnen Gewebselementen, im Blute und der sonstigen Säftemasse, ebenso wie in den Se- und Excreten enthalten, und zwar gegen andere unorganische (aschebildende) Substanzen wenigstens im allgemeinen so vorherrschend, daß die Asche der meisten Gebilde des Thierkörpers überwiegend aus phosphorsauren Salzen besteht. Wenn auch nicht unbedingt anzunehmen ist, die eiweißartige oder sonstige stickstoffhaltige organische Substanz thierischer Flüssigkeiten und Gewebe enthalte die phosphorsauren Salze, welche man darin findet, in chemischer Verbindung, so zeigen sich diese Salze doch als ihre constanten und treuen

Begleiter, ihnen in Niederschläge, Coagula und Gewebsgestaltungen nicht nur passiv folgend, sondern zugleich die Eigenschaften der organischen Substanz den vitalen Zwecken anpassend. Eines der einleuchtendsten Beispiele der reichlichen Verwendung eines phosphorsauren Salzes für vitale Zwecke ist die Hülfe, welche das dreibasisch phosphorsaure Calcium den Knochen gewährt, um ihnen zur Erfüllung ihrer Functionen die entsprechenden physikalischen Eigenschaften zu geben.

Da die Nahrung des Thierkörpers aus vegetabilischen und animalischen Stoffen besteht, welche schon von vornherein die zur Ernährung erforderliche Menge Phosphor resp. phosphorsaure Salze enthalten, so haben wir bei der Wahl, Zusammensetzung und Zubereitung der Nahrungsmittel hierauf nicht besonders Bedacht zu nehmen. Das statische Verhältniß in Bezug auf die Phosphorsäure bei der Ernährung und der Produktion des Thierkörpers kommt dagegen bei allen auf die Düngererzeugung bezüglichen Fragen um so mehr in Betracht.

Verbindungen des Phosphors.

§. 138. Der Phosphor verbindet sich mit vielen Elementen direct, häufig unter Feuererscheinung, und verhält sich, wie schon oben bemerkt, bald als drei- bald als fünfwerthiges Element. Unter seinen Verbindungen ist die Phosphorsäure die wichtigste und wird von derselben später die Rede sein. Mit Wasserstoff verbindet er sich in drei Verhältnissen; von diesen Verbindungen ist eine fest, die andere flüssig und die dritte gasförmig; keine derselben läßt sich durch Einwirkung von Phosphor auf freien Wasserstoff darstellen.

Der feste Phosphorwasserstoff P_2H oder P_4H_2 bildet sich auf verschiedene Weise, auch durch Zersetzung des flüssigen. Am leichtesten erhält man ihn durch Auflösen von Phosphorcalcium in warmer concentrirter Salzsäure bei Luftabschluß; nachdem die Gasentwickelung aufgehört hat, wird der Rückstand mit kaltem Wasser abgewaschen und unter der Luftpumpe getrocknet. Derselbe ist frisch bereitet ein schön gelbes, flockiges, geruch- und geschmackloses Pulver, in Wasser und Alkohol unlöslich; färbt sich am Lichte orangegelb, entzündet sich bei 200°, ebenso durch Schlag mit dem Hammer; zersetzt sich mit Wasser in Berührung allmälig; verbrennt beim Erhitzen mit chlorsaurem Kalium und andern oxydirenden Mitteln. Im trocknen Kohlensäurestrom erhitzt zerfällt er bei hoher Temperatur in Phosphor und Wasserstoff.

Der flüssige Phosphorwasserstoff PH_2 oder P_2H_4 bildet sich durch Einwirkung von Wasser auf Phosphorcalcium oder Phosphorkalium. Das aus dem Gemische sich entwickelnde Gas leitet man unter sorgfältiger Abhaltung der Luft durch ein von einem Kältegemisch umgebenes Rohr, worin sich die Verbindung als farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit ansammelt. Die Verbindung zersetzt sich sehr leicht, u. a. schon bei ihrer Darstellung, in gasförmigen und festen Phosphorwasserstoff. Die Zersetzung wird durch das Licht, ebenso durch Contact

mit Salzsäure und vielen andern Stoffen sehr befördert. An die Luft gebracht entzündet sich der flüssige Phosphorwasserstoff oder sein Dampf und verbrennt mit blendend weißer Flamme, dicken Phosphorsäurerauch bildend. Diese Selbstentzündlichkeit behält er auch bei starker Verdünnung mit andern brennbaren Gasen, so daß kleinste Mengen desselben einem solchen Gase, z. B. dem gasförmigen Phosphorwasserstoff beigemischt, dasselbe selbstentzündlich machen.

Der gasförmige Phosphorwasserstoff PH_3. Gengembre beobachtete zuerst 1783 beim Erhitzen von Phosphor mit Kalilauge die Entwickelung eines Gases, welches durch die Eigenschaft, sich bei Berührung mit der Luft sogleich von selbst zu entzünden, das größte Interesse erweckte. Letzteres steigerte sich noch, als man bei weiterer Untersuchung des Gegenstandes fand, daß das Gas durch längere Aufbewahrung oder durch Einwirkung von Kohle, kleinster Mengen gewisser brennbarer Körper und anderer Substanzen seine Selbstentzündlichkeit verliert, ohne in der Zusammensetzung eine wesentliche Aenderung zu erleiden, ferner, daß ein dem selbstentzündlichen gleich zusammengesetztes, bei gewöhnlicher Temperatur nicht, sondern erst bei 100° selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas beim Erhitzen von Phosphor mit einer alkoholischen Kalilösung sich bildet; endlich daß durch Hinzufügung einer nicht mehr als $^1/_{1000}$ bis $^1/_{10000}$ vom Volumen des Gases betragende Menge von Untersalpetersäuredämpfen zu dem nichtentzündlichen Phosphorwasserstoffgase dasselbe selbstentzündlich wird. Im reinen Zustande ist der gasförmige Phosphorwasserstoff nicht selbstentzündlich, sondern wo das Gas selbstentzündlich auftritt, verdankt es diese Eigenschaft kleinen Beimengungen der flüssigen Verbindung. Selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas aus dem Kolben, worin es sich durch Erhitzen von Kali- oder Natronlauge oder Kalkmilch mit Phosphor entwickelt, durch ein Entbindungsrohr unter Wasser zu leiten, ist ein sehr hübscher Versuch; jede aus dem Wasser an die Luft hervortretende Gasblase entzündet sich sofort und verbrennt mit Hinterlassung eines emporwirbelnden Rauchringes. Unter ähnlichen Erscheinungen verbrennt das Gas, welches sich entwickelt, wenn man Stücke von Phosphorcalcium (durch Erhitzen von Kalk in Phosphordampf dargestellt, wobei sich ein Gemenge von Phosphorcalcium mit phosphorsaurem Calcium bildet) in Wasser wirft, oder wenn man zu Phosphorkupfer (dargestellt durch Kochen von Phosphor mit schwefelsaurem Kupfer), welches unter Wasser liegt, grobgepulvertes Cyankalium bringt.

Das Phosphorwasserstoffgas ist farblos, von 1,185 spec. Gewicht, wenig in Wasser, leichter in Alkohol, Aether und ätherischen Oelen löslich; riecht eigenthümlich unangenehm, theils knoblauchartig, theils an faule Fische erinnernd. Dieser Geruch leitet auf die Vermuthung, daß bei Fäulnißprocessen thierischer, überhaupt organischer Substanzen, welche Phosphorverbindungen enthalten, den entweichenden gasförmigen Fäulnißprodukten (Kohlensäure, Wasserstoff ꝛc.) Phosphorwasserstoffgas beigemischt sein könne, ebenso wie aus schwefelhaltigen Fäulnißgemischen sich Schwefelwasserstoffgas entwickelt. Bis jetzt hat diese Vermuthung aber nicht

bestätigt werden können, man darf also dabei um so weniger an eine Erklärung für die Erscheinung der Irrlichter denken, als diese oft genannte, wissenschaftlich aber kaum constatirte Naturerscheinung noch zu sehr der Entkleidung des Mythischen bedarf, um überhaupt Gegenstand wissenschaftlicher Erklärung sein zu können.

Kommt Phosphorwasserstoffgas mit der Auflösung mancher Metallsalze zusammen, so findet eine gegenseitige Zersetzung statt; es bildet sich, so namentlich bei Kupfersalzen, nur Wasser und Phosphormetall, oder das Metall wird reguliniſch abgeschieden, indem daneben Wasser und Phosphorsäure entstehen, wie bei Gold- und Silberlösungen; bei Quecksilberoxydsalzen resultirt außer Wasser eine Verbindung von Phosphormetall mit phosphorsaurem Metallsalze. Auch andere leicht reducirbare Oxyde und Stoffe, welche eine der Oxydation analoge Wirkung ausüben (Chlor, Brom Jod), wirken auf das Phosphorwasserstoffgas zersetzend.

§. 139. Eine Verbindung von Phosphor mit Stickstoff ist nicht bekannt. Der früher dafür gehaltene und als Phosphorstickstoff bezeichnete Körper ist das Phosphamm PN_2H. Diese Verbindung entsteht auf verschiedene Weise; so erhält man sie als Rückstand vom Erhitzen des Produkts der Einwirkung trockenen Ammoniakgases auf Phosphorchlorid im Kohlensäurestrom, ferner durch Erhitzen von amorphem Phosphor mit Schwefelblumen und Salmiak, oder durch Erhitzen der höheren Schwefelungsstufen des Phosphors mit überschüssigem Salmiak ꝛc. Es ist ein weißes, lockeres Pulver, ohne Geruch und Geschmack, feuerbeständig, wird von verdünnten Säuren und Alkalien nicht angegriffen, bleibt auch in einer Atmosphäre von Chlorgas und Schwefeldampf unverändert, wird aber von concentrirter Alkalilösung unter Bildung von Ammoniak zersetzt, und verpufft heftig beim Erhitzen mit Salpeter.

Eine Verbindung von Kohle mit Phosphor ist bis jetzt nicht bekannt.

Mit Schwefel verbindet sich Phosphor direct, zum Theil unter Feuererscheinung und heftiger Detonation. Es gilt dies namentlich von den höheren Schwefelungsstufen des Phosphors. Die niedrigeren erhält man ganz gefahrlos beim Zusammenbringen von Phosphor und Schwefel in den betreffenden Verhältnissen unter Wasser oder im Kohlensäurestrome. Bei der Darstellung der höheren Schwefelverbindungen finden aber heftige Explosionen statt, weshalb man zu ihrer Bereitung den amorphen rothen Phosphor anwenden muß. Während die ersteren Verbindungen flüssig sind, sind die mit mehr Schwefelgehalt fest und krystalliniſch. Es sind eine Menge von diesen Verbindungen bekannt, die aber für unsern Zweck kein Interesse haben.

Die Phosphorsäure.

$$PO_4H_3 = PO(OH)^3.$$

§. 140. Diese Verbindung wurde schon genannt als das Produkt der Verbrennung von Phosphor in feuchter Luft. Wenn sie auch schon

früh als Säure erkannt war, so ermittelte erst Lavoisier ihre Zusammensetzung 1777, um welche Zeit auch Scheele nachwies, daß sie durch Oxydation des Phosphors durch Salpetersäure erhalten werden könne.

Wenn auch die umfangreiche und wichtige Betheiligung der Phosphorsäure an den Lebensvorgängen im Pflanzen- und Thierkörper, neben ihrer zwar allgemeinen aber meistens nur sparsamen Verbreitung in der Mineralwelt, vom physiologischen und agriculturchemischen Gesichtspunkte aus zu eingehenden Untersuchungen über ihr Vorkommen auffordert, so müssen wir uns hier doch auf das Wichtigste beschränken*). Freie Phosphorsäure ist noch nirgends in der Natur beobachtet, obschon locale Bedingungen ihrer Abscheidung aus Mineralsubstanzen, welche Salze derselben enthalten, recht gut denkbar sind. Als Mineralbestandtheil kommt sie vorzugsweise an Calcium gebunden vor, und zwar nicht nur in solchen Gebirgsarten, an deren Bildung die organische Schöpfung oder deren Reste betheiligt waren, sondern auch im versteinerungsleeren Urgebirge und in Formationen von unzweifelhaft vulkanischem Ursprunge. Die krystallisirten Formen des phosphorsauren Calciums heißen Apatit, die erdigen Phosphorite. Der Apatit, aus phosphorsaurem Calcium $(PO_4)^2 Ca_3$, und Chlor- resp. Fluorcalcium bestehend, findet sich als eingewachsene Krystalle und Körner in granitischen Gesteinen; ferner als zufälliger Bestandtheil im Hyperſthenit in dünnen langen Säulen ꝛc. Ein ausgezeichnetes Vorkommen des Phosphorits mit einem Gehalte von 39 Procent Phosphorsäure ist dasjenige zu Lagrosan in der spanischen Provinz Estremadura: das feste reine apatitartige Mineral tritt dort als Gangausfüllung im Thonschiefer auf, bei einer Länge von 400 Metern und einer Mächtigkeit von 4 Metern senkrecht das Gebirge durchsetzend und von noch nicht genau erforschter Tiefe.

Apatitsandstein heißt wegen ihres reichen Gehaltes an phosphorsaurem Calcium eine Sandsteinvarietät in den russischen Gouvernements Kursk und Woronesch. Ferner hat man Phosphorit gefunden in der norddeutschen Braunkohlenformation an verschiedenen Orten. Dieses Vorkommen phosphorsäurereicher Fossilien deutet auf Ursprung aus den Vegetationsmassen der Braunkohlenflora oder einer gleichzeitigen thierischen Schöpfung, deren sonstige Reste verschwunden sind, und läßt vermuthen, daß bei der auffallenden Armuth an Phosphorsäure, wodurch die Braunkohlen selbst sich auszeichnen, die in dem Bildungsmaterial derselben ursprünglich enthalten gewesene Phosphorsäure ausgewaschen und unter günstigen Umständen in benachbarten Stellen wieder abgelagert war. Dasselbe gilt von dem 2 bis 20 Procent betragenden Phosphorsäuregehalte der Schiefermasse eines Kohleneisenstein- (Blackband-) Flötzes aus der Steinkohlenformation bei Hörde in Westphalen; die Schiefermasse, außer unlöslichen Silicaten und kohligen Substanzen aus Kalkerde, Eisenoxydul, Kohlensäure und Phosphorsäure bestehend, und 2 bis 3 Zoll mächtig, begleitet das Kohleneisensteinflötz in seiner ganzen Erstreckung.

*) Ausführlicheres hierüber ist zu finden in L. Meyn, die natürlichen Phosphate.

Der organische, nämlich thierische Ursprung mancher phosphoritartigen Fossilien tritt so deutlich hervor, daß man dieselben danach benannt hat; dergleichen sind Osteolith (fossile Knochen), wovon in der Wetterau, in Böhmen ꝛc. mit mehr als 30 Procent Phosphorsäure gefunden sind; Koprolithen (Kothreste von Fischen und andern Thieren, besonders Sauriern) in Würtemberg, Böhmen, England, Amerika mit 6 bis 30 Proc. Phosphorsäure. Concretionen und Versteinerungen, desgleichen Mergelschichten mit 10 bis 22 Procent Phosphorsäuregehalt kommen im westphälischen und englischen Grünsandstein, in einzelnen Kreidegebirgen Englands, Frankreichs, Belgiens und Canada's und in hessischen Braunkohlen vor. Mergelarten mit mehr als 1 Procent Phosphorsäure sind gar nicht selten. Auch in andern jüngern und älteren Kalkgebirgen ist ein Gehalt an phosphorsaurem Kalk vielfach nachgewiesen.

Verbindungen von Phosphorsäure mit andern Metallen sind u. a. repräsentirt durch den bei Salzburg in einem Thonschieferartigen Gesteine vorkommenden Wagnerit, bestehend aus Fluormagnesium mit phosphorsaurem Magnesium und phosphorsaurem Eisen, gegen 42 Procent Phosphorsäure enthaltend; der auf Klüften im Thonschiefer, im Kieselschiefer, Granit, Sandsteinen, Brauneisenstein, in dolomitischen Auswürfen des Vesuvs ꝛc. vorkommende Wavellit besteht hauptsächlich aus phosphorsaurem Aluminium mit 33,4 Procent Phosphorsäure, der in Graniten gefundene Triplit, ebenso Heterosit, Huralit, Triphylin, Eisenapatit sind Verbindungen von phosphorsaurem Eisen- und Manganoxydul mit 32 bis 42 Procent Phosphorsäure; der auf Gängen im Thonschiefer und auf Brauneisensteinlagern vorkommende Hypochlorit enthält 9,62 Procent Phosphorsäure, außerdem Kieselerde, Thonerde, Eisenoxydul und Wismuthoxyd; der Vivianit und die verwandten Mineralien unter dem Gattungsnamen Eisenblau ist in seiner reinsten Form dreibasisch-phosphorsaures Eisenoxydul mit 6 Aequ. Wasser, 31 Procent Phosphorsäure enthaltend; die erdige Form desselben (Blau-Eisenerde) kommt sehr verbreitet in jüngster Bildung vor und markirt sich durch ihre von den umgebenden lehmigen oder torfigen Substanzen abstechende Färbung; Grüneisenstein ist wasserhaltiges phosphorsaures Eisenoxyd (mit 27,7 Procent Phosphorsäure); Pyromorphit ist arsenikfaures und phosphorsaures Blei.

Die den Gebirgsarten in feiner und gleichmäßiger Vertheilung eingemengten kleinen Quantitäten phosphorsaurer Verbindungen nehmen unsere Aufmerksamkeit schon darum besonders in Anspruch, weil sie in allgemeinster und nächster Beziehung zu den Nahrungsquellen der Pflanzen stehen. Seitdem wir in der Molybdänsäure ein Mittel haben, die geringsten Spuren von Phosphorsäure in dem Säureauszuge von Erdgemischen und pulverisirten Gesteinen zu erkennen, können wir leicht nachweisen, daß sie nicht nur in den Gebirgsarten, an deren Bildung die Reste organischer Körper betheiligt waren, sondern auch im Urgebirge und andern Felsarten von unzweifelhaft vulkanischem Ursprunge überall verbreitet ist. Bei der quantitativen Bestimmung derselben in verschiedenen Gesteinen fand man zum Theil überraschend große Mengen: so

im Augit vom Kaiserstuhlgebirge 6,4 Procent; in einzelnen Porphyren, Melaphyren, Nephelinen, Basalten, Laven 0,5 bis 2 Procent. Die zu Tharand vorgenommene Untersuchung von Urgebirgsarten aus der Gegend von Penig in Sachsen ergab im Feldspath von Rochsburg 1,7, im Gneiß aus Gerbisdorf 0,78, im Granulit aus Penig 0,63, im Granit aus Hellsdorf 0,58, im Granitsand aus Burgstädt 0,68 Procent; ferner aus der Umgebung von Tharand im Basalt des Landberges 1,11, im Melaphyr des Plauenschen Grundes 0,38, im Syenit daselbst 0,18, im Gneiß aus Tharand 0,25, im Felsit daselbst 0,21, im Thonschiefer 0,76, im Thonsteinporphyr 0,43, im Kalkstein aus Schweinsdorf 0,51. Hiernach ist die Gegenwart der Phosphorsäure im gewöhnlichen Boden, der ja auch nur aus Gebirgstrümmern mit eingemengten organischen Resten besteht, leicht begreiflich, und man dürfte hier einen mindestens ebenso großen durchschnittlichen Phosphorsäuregehalt erwarten, wenn nicht gerade der an Phosphorsäure sowohl wie an andern Pflanzennahrungsstoffen arme Quarz darin prävalirte, und wenn nicht die organischen Reste, indem sie die Auflösung, mithin Ausziehung der phosphorsauren Salze vermitteln, mehr zur Verminderung, als zur Conservirung der Phosphorsäure hinzuwirken geeignet wären.

§. 141. Der durchschnittliche Gehalt der Bodenarten von mittlerer Fruchtbarkeit an Phosphorsäure darf zu ungefähr 0,1 Procent angenommen werden. In dem durch unerschöpfliche Fruchtbarkeit ausgezeichneten Tschernosem (Schwarzerde) steigt er auf 0,6 Procent, während er in ärmerem Boden, z. B. der Lüneburger Heide, auf 0,02 Procent vermindert ist. Bei einer Tiefe der Ackerkrume von 12 Zoll berechnet sich der Gehalt des Bodens an 0,1 Proc. Phosphorsäure ausreichend für 266 mittlere Weizenernten. Hiernach sollte man glauben, daß für gewöhnlich der Phosphorsäuregehalt des Düngers entbehrlich sei; die Erfahrung lehrt aber das Gegentheil und weist uns immer dringender auf die Abhängigkeit der Ernteerträge von der dem Boden gegebenen resp. zurückerstatteten Phosphorsäure hin. Dieselbe ist aber selbstverständlich nur dann ein arbeitendes Capital, wenn sie während der Vegetationszeit den Gewächsen durch Löslichkeit hinreichend zugänglich wird. Ein für die Pflanzennahrung in Betracht kommender Bodenbestandtheil kann entweder schon von vornherein denjenigen Grad von Löslichkeit haben, wodurch ohne anderweitige Vermittelung der Uebergang einer dem Ernährungsbedürfniß entsprechenden Menge desselben in die Pflanzen bedingt ist, oder er erlangt den nöthigen Löslichkeitsgrad durch Kohlensäure und durch andere gelöste Bodenbestandtheile, oder es können auch von den Wurzeln Einwirkungen in diesem Sinne ausgehen, und in letzterer Beziehung verschiedene Gewächse ein ungleiches Verhalten darbieten. In dem Wasserauszuge eines jeden Bodens finden wir Phosphorsäureverbindungen; ihre Menge steht in einem gewissen Verhältniß sowohl zu dem gegenwärtigen Fruchtbarkeitszustande, als zu der nachhaltigen Bodenkraft. Die gründliche Erforschung dieses Verhältnisses, wobei namentlich die Phosphorsäure in den ersten Portionen des Wasser-

auszuges einer bestimmten Erdmenge gesondert von den späteren zu berücksichtigen sein würde, wird gewiß zu wichtigen agronomischen Resultaten führen. Bei der großen Mannigfaltigkeit von Stoffen, welche in einem Erdextracte enthalten sind, läßt sich kaum mit einiger Sicherheit die besondere Verbindungsform der darin enthaltenen Phosphorsäure beurtheilen. Noch größere Schwierigkeiten bietet die Frage über die Verbindungsform der im Boden enthaltenen Phosphorsäure und über die complicirten Verhältnisse dar, durch welche die vorhandene, ebenso die durch düngende Substanzen hineingebrachte Phosphorsäure löslicher oder unlöslicher wird. Die bisherigen eingehenderen Untersuchungen über die Bedingungen des Löslichwerdens bezogen sich hauptsächlich auf das phosphorsaure Calcium. Gegen kohlensäurehaltiges Wasser zeigt dasselbe je nach seiner molekularen Beschaffenheit und nach andern Umständen einen sehr ungleichen Grad von Löslichkeit. Nach den Untersuchungen von G. Bischoff verlangt Apatit feinpulverisirt und mit der Flüssigkeit anhaltend geschüttelt das beinahe Viermalhunderttausendfache seines Gewichts Wasser, dagegen aus saurer Lösung gefällt und noch feucht das Elfhundertfache; der gefällte und darauf getrocknet gewesene braucht 5400 Theile, der gefällte und geglühte 13000, das phosphorsaure Calcium gebrannter Knochen, welches einige Jahre gelegen hatte, 2800, frischer zerkleinerter Knochen 4600, derselben, nachdem sie einige Tage in Wasser gelegen hatten, 3000, zerkleinerter fossiler Knochen, welche 30 Jahre vergraben gelegen hatten, 5400. Interessant sind auch die Versuche von Dietrich über denselben Gegenstand. Nach diesen Versuchen lösten 100 Liter kohlensauren Wassers an Phosphorsäure:

	in 48 Stunden,	in 12 Wochen
aus geringhaltigem Lahnphosphorit	1,66 Gr.	1,66 Gr.
aus sechsprocentigem Lahnphosphorit	1,89 "	2,55 "
aus Baker-Guano	5,25 "	12,00 "
aus Knochenmehl	5,31 "	16,72 "
aus gefälltem neutralem phosphorsaurem Calcium	7,40 "	27,52 "
aus einfach saurem phosphorsaurem Calcium .	18,53 "	43,84 "

Die Apatitform ist also für die Löslichkeit die ungünstigste, und es ist aus dem in dieser Beziehung so sehr abweichenden Verhalten des frisch gefällten phosphorsauren Calciums begreiflich, wie apatitische Fossilien durch Aufschließung mit Schwefelsäure erst einen Düngungswerth erhalten, und derselbe auch nach darauf folgender Neutralisation mit Kalk nicht wieder aufgehoben wird, ebenso daß die Löslichkeit des phosphorsauren Calciums der Knochen unter denselben Bedingungen auf das Vierfache gesteigert wird. Ein ähnliches Löslichkeitsverhältniß wie dem frisch gefällten phosphorsauren Calcium darf man wohl demjenigen beimessen, welches sich in den thierischen Excrementen findet. Zu den im Boden wirkenden Vermittlern der Löslichmachung phosphorsauren Calciums und anderer schwerlöslicher phosphorsaurer Salze gehören unzweifelhaft die organischen Verwesungsprodukte, wie wir schon daran erkennen, daß der Wasserauszug gedämpften Knochenmehls ungleich reicher an Phosphor-

säure ist, als derjenige der frisch zerkleinerten Knochen; auch in dem Umstande, daß torfige Substanzen, noch mehr die Braun- und Steinkohlen verhältnißmäßig so arm an Phosphorsäure sind, welche doch in dem ursprünglichen organischen Materiale enthalten war, haben wir einen Beleg für die Annahme, daß die humusartigen Verbindungen (das Wort in weitester Bedeutung genommen) in jenem Sinne wirken: bei größeren Wassermengen verursachen sie die Fortführung der Phosphorsäure, bei den beschränkten Mengen, welche den fruchtbaren Boden durchfeuchten, vermitteln sie den Uebergang derselben in die Pflanzen. Auf ein ausgezeichnetes Beispiel des Löslichwerdens der Phosphorsäure durch gegenseitige Zersetzung des phosphorsauren Calciums mit andern Salzen hat Liebig (Annal. der Chem. und Pharm., Bd. 109, p. 11 ff.) aufmerksam gemacht, indem er nachwies, daß die kleine Menge schwefelsauren Ammoniums im Peru-Guano die allmälige Umsetzung des darin reichlicher vorhandenen oxalsauren Ammoniums mit dem phosphorsauren Calcium des Guanos zu oxalsaurem Calcium und phosphorsaurem Ammonium vermittelt, indem durch das schwefelsaure Ammonium zunächst etwas phosphorsaures Calcium gelöst und dadurch der Einwirkung des oxalsauren Ammoniums zugänglich gemacht wird; durch Zusatz von etwas Schwefelsäure oder einer andern Säure zum Guano bis zu deutlich eingetretener saurer Reaction läßt sich die Umsetzung so beschleunigen, daß sie in wenig Stunden vollendet ist. Außer dem phosphorsauren Calcium kommt als Bestandtheil (hauptsächlich erst durch den Dünger hineingebracht) das phosphorsaure Ammonium-Magnesium, $PO_4\,Mg\,NH_4 + 6\,H_2\,O$, in Frage; dasselbe verlangt, nach Fresenius, von reinem Wasser ungefähr 15300 Theile zu seiner Auflösung, von ammoniakhaltigem 44600, von salmiakhaltigem 7548, von salmiak- und ammoniakhaltigem 15627 Theile. Am wenigsten sind bis jetzt noch aufgeklärt die Löslichkeitsverhältnisse der phosphorsauren Eisenoxyde unter den besonderen im Boden obwaltenden Umständen. Nach den Erfahrungen über die ausgezeichnete Wirksamkeit des mit Eisenvitriol desinficirten Kloakendüngers ist kaum daran zu zweifeln, daß die Befürchtung, es werde durch diese Behandlung die Phosphorsäure unlöslich und somit unthätig gemacht, unbegründet sei.

Von der mechanischen Absorption der in Lösung befindlichen phosphorsauren Salze des Bodens durch dessen erdige Gemengtheile wird später beim Thon die Rede sein.

Das Vorhandensein der Phosphorsäure im Meere, ebenso im Wasser der Seen, Flüsse, Bäche ꝛc. spricht sich schon in der Vegetation, welche auf das Schöpfen der Nahrung aus diesen Gewässern ausschließlich angewiesen ist, deutlich genug aus, wenn auch häufig der Procentgehalt des Wassers an Phosphorsäure zu klein ist, um in einem nicht sehr großen Abdampfungsrückstande des Wassers quantitativ bestimmt werden zu können. Bei Wässern, welche zur Wiesenberieselung dienen, hat man in einzelnen Fällen den Berieselungseffekt mit einem deutlich nachweisbaren Gehalte an Phosphorsäure in Zusammenhang bringen zu dürfen geglaubt. In dem Wasser des Dnieper fand Guillemin auf 100,000

Gewichtstheile 0,4 phosphorsaures Calcium, Wurtz in dem Wasser des Delaware bei Trenton in New-Jersey 0,24 auf dieselbe Menge Wasser, Liebig im Kissinger Mineralwasser ungefähr 0,5, Röthe im Wasser verschiedener Röhrenbrunnen zu Augsburg 0,02 bis 0,4, Fresenius in einer Schwefelquelle zu Homburg 0,1.

§. 142. Ueber den Phosphorsäuregehalt der bekanntesten Düngemittel mögen folgende von Stöckhardt zusammengestellten Zahlen Auskunft geben:

Düngemittel	Phosphorsäure in 1000 Gewichtstheilen	Düngemittel	Phosphorsäure in 1000 Gewichtstheilen
Phosphorit	360—400	Menschliche Excremente, frisch	5—6
Gebrannte Knochen . . .	380—400	Flüssiges Blut	4—5
Verkohlte Knochen	300—330	Schafexcremente	4—5
Patagonischer Guano . . .	240—300	Verrotteter Stallmist, naß .	4—5
Gemahlene Knochen . . .	220—240	Pferdeexcremente	3—4
Koprolithen	200—220	Schweineexcremente . . .	3—4
Peru-Guano	100—130	Guter Stallmist, naß . .	3—4
Angamos-Guano	80—90	Kuhexcremente	2—3
Fisch-Guano	80—130	Geringer Stallmist, naß . .	2—3
Taubenmist, trockner . . .	50—60	Frisches Fleisch gefallener Thiere	2—3
Trockne Substanz von Menschenurin	25—30	Menschlicher Urin	1—2
Trockne menschl. Excremente	18—24	Moose, trockne	4—6
Trockne Substanz von Blut	18—24	Buchenlaubstreu von älterem Laube	5—6
Oelkuchen	18—22	Desgl. v. frischgefallenem Laube	3—4
Malzkeime	12—14	Fichtennadelstreu	3
Trockne Substanz verrotteten Stalldüngers	12—16	Kiefernadelstreu	2
Desgl. frischen Stalldüngers	9—12	Streustroh	1—3
Getrocknetes Fleisch . . .	8—10	Heidekraut	1—2
		Sägespäne	0,5—2

In Mecklenburg, Pommern, Holstein, überhaupt dem Gebiete des norddeutschen Flachlandes, außerdem aber auch in andern Ländern werden die sogenannten Moder- oder Moddeerden sehr vielfach als Düngungsmaterial oder als Ergänzungsmittel des thierischen Mistes angewandt. Schulze hatte häufiger Gelegenheit, dergleichen Stoffe Zwecks ihrer Werthbestimmung für den Düngungszweck chemisch zu untersuchen und sich davon zu überzeugen, wie wenig rationell im allgemeinen bei der Wahl und Verwendung dieser Stoffe verfahren wird. Sowohl dem Ursprunge wie dem Werthe nach bieten sie die mannigfaltigsten Abstufungen von wahrhaft gehaltvollem Düngungsmaterial bis zu völlig werthloser oder sogar schädlicher Masse dar. Der Phosphorsäuregehalt des Moders von torfiger Beschaffenheit war im allgemeinen nur gering und stand keineswegs im geraden, vielmehr häufig mehr im umgekehrten Verhältniß zur Stickstoffmenge. In 100 Gewichtstheilen einer solchen torfigen Substanz z. B. fand Schulze bei 2,3 (!) Stickstoffgehalt nur

0,03 Phosphorsäure; bei einer torfigen Wiesenerde von 0,48 Procent Stickstoff betrug dagegen der Phosphorsäuregehalt 3,6 Procent. Unter 27 verschiedenen Mergelarten variirte die Menge der Phosphorsäure von 0,6 bis zu 0,01 Procent herab.

Nicht unerwähnt dürfen hier bleiben die Untersuchungen über den Gehalt der Atmosphäre und ihrer Niederschläge an Phosphorsäure. Barral fand im Liter Regenwasser durchschnittlich 0,05 und 0,09 Milligramm Phosphorsäure, in dem auf dem Lande aufgefangenen Wasser etwas mehr als in dem zu Paris gesammelten. Es berechnet sich hiernach auf's Jahr 400 Gramm pro Hektare. Reinsch in Erlangen berechnet die im Jahre 1872 dort von einem Morgen Ackerland durch Regenwasser, Schnee, Thau und Einsaugung aus der Luft aufgenommenen mineralischen Substanzen auf mindestens 87 Pfund mit 34 Pfund phosphorsaurem Calcium und Magnesium, für das Jahr 1873 sogar auf 160 Pfund mit 46 Pfund phosphorsauren Salzen (!).

§. 143. Ueber das Vorkommen der Phosphorsäure in den Pflanzen ist schon beim Phosphor das Wichtigste besprochen, und möge hier nur zur Ergänzung noch Folgendes dienen. Die Vergleichung des Phosphorsäuregehaltes einer und derselben Pflanze nach ihren verschiedenen Entwickelungsstufen ergiebt, daß im allgemeinen, und in gewissem Grade mit dem Verhältniß des Gehaltes an eiweißartigen Stoffen Schritt haltend, jüngere Pflanzen und Pflanzentheile reicher an Phosphorsäure sind, als ältere, üppig gewachsene reicher als kärglich entwickelte. In ganz jungem Klee, in der Frühjahrsbelaubung der Bäume, in ganz jungen Getreide- und sonstigen Graspflanzen enthalten 100 Gewichtstheile trockner Substanz 1,5 bis 1,8, ja selbst bis zu 2 Theilen Phosphorsäure, d. i. ungefähr doppelt soviel, als die Samen derselben Pflanzen; zur Zeit der Blüthe ist der Phosphorsäuregehalt auf 0,5 bis 0,9 Procent vermindert. Noch mehr treten diese Unterschiede bei denjenigen Organen hervor, welche am Schlusse der Vegetationsperiode als für den Vegetationszweck ausgenutzt anzusehen sind, nämlich die Blätter und an einjährigen Gewächsen die Stengel, an mehrjährigen der holzige Theil des Stammes: in dem untern Theile des Halmes einer reifen Haferpflanze fand man die Phosphorsäuremenge vermindert auf 0,1 Procent, also auf $^1/_{17}$ der in dem jungen Halme enthalten gewesenen Menge; in den Herbstblättern der Bäume auf 0,2 bis 0,4 Procent, in einzelnen Hölzern, z. B. den Nadelhölzern, auf weniger als 0,1. Was an allen solchen Stoffen, welche den vitalen Processen in der Pflanze besonders dienstbar sind, also namentlich Phosphorsäure, in den jungen Organen beisammen war, differenciirt sich mit fortschreitender Entwickelung immer mehr nach den verschiedenen Theilen der Pflanze hin, so daß es sich zuletzt hauptsächlich in den Samen, verdickten Wurzelknollen, bei mehrjährigen Gewächsen in der innern Rinde ꝛc. wieder findet, hier aber der Procentgehalt geringer erscheint als die absolute Menge, da die relative Menge der assimilirten organischen Substanz (Stärke, Oel ꝛc.) bedeutend vergrößert ist. Gleichwie die jungen Organe die phosphorsäurereichsten sind, so entnimmt auch die ganze Pflanze in dem ersten

Theil ihrer Vegetationsperiode dem Boden eine relativ weit größere Menge Phosphorsäure, als innerhalb eines ebenso großen Zeitraums nach der Blüthe: wenn beim Getreide der Gesammtconsum an Phosphorsäure per Hektare 25 Kilogramm beträgt, so kommt hiervon auf die Zeit bis zum Schossen 10, von da bis zur Blüthe 9, von der Blüthe bis zur Reife nur 6.

In dem Körper der höheren Thiere sind die Knochen der hauptsächlichste Sammelherd der ihnen durch die Nahrung zugeführten Phosphorsäure. Nehmen wir dieselbe in runder Summe zu $^1/_4$ vom Gewicht der trocknen Knochensubstanz, und letztere 7 bis 12 Procent vom Gewichte des ganzen Thieres (relativ um so weniger bei einer und derselben Thierspecies, je mehr in dem Körper des betreffenden Individuums Fleisch und namentlich Fett angesammelt sind) betragend, so berechnet sich für 100 Pfund Körpergewicht ungefähr $2^1/_8$ Pfund Phosphorsäure. Ueber die rasche Zunahme der Knochenmasse bei jungen Thieren giebt u. a. Bousſingault's Ermittelung dieses Verhältnisses an Schweinen Auskunft. Ein neugeborenes Schwein von 1,3 Pfund Gewicht hatte gegen 3 Loth Knochen (lufttrocken) mit etwas über $^1/_2$ Loth Phosphorsäure; ein acht Monate altes Schwein wog 121 Pfund; es hatte 5,8 Pfund Knochen mit 1,2 Pfund Phosphorsäure; ein $11^1/_2$ Monate altes von 135 Pfund hatte 6,8 Pfund Knochen mit 1,4 Pfund Phosphorsäure. Für das noch saugende junge Thier ist begreiflich der Phosphorsäuregehalt der Milch von großer Bedeutung: derselbe beträgt in der Kuhmilch 0,14 bis 0,24 Procent. Beim Vogel muß sich in dem bebrüteten Ei die Knochenerde des Embryo aus den betreffenden Elementarbestandtheilen des Eies bilden: die Kalkerde zum großen Theile aus der Schale, die Phosphorsäure aus dem was Eiweiß und Eidotter enthalten. Im Dotter ist die relativ größte Menge der Phosphorsäure, nämlich 1,057 Procent vom Gewicht desselben, im Eiweiß nur 0,0314 Procent (das Weiße eines Hühnereies wiegt ungefähr 35 Gramm, der Dotter 20 Gramm); der Phosphorsäuregehalt der Dotterasche beträgt 66 bis 71 Procent, der Eiweißasche nur 4,83 Procent. Wie reichlich die Phosphorsäureablagerung in einzelnen Fällen auch bei erwachsenen Thieren ist, davon bietet die zur Geweihbildung des Hirsches erforderliche Menge ein auffallendes Beispiel: dasselbe bildet sich binnen 14 bis 18 Wochen aus und enthält, wenn es vollendet ist und bei einem starken Hirsch 12 bis 14 Pfund wiegt, nicht weniger als $2^1/_2$ Pfund Phosphorsäure. Auch die Flüssigkeiten und Weichtheile des Körpers sind phosphorsäurehaltig: im Fleisch sind 0,66 bis 0,7 Procent, in der Fleischflüssigkeit 0,48, im Blute 0,4 bis 0,5 (die Blutasche enthält ungefähr 7,5 Procent), im Sperma 1,5.

Die statischen Verhältnisse von der durch den Thierkörper in der Nahrung eingenommenen Phosphorsäure gegen die theils im Körper verbleibende, theils in den Secreten und Excreten wieder abgegebene, bieten vielfach wichtige Gesichtspunkte dar. Auch bei Thieren, die noch im Wachsen begriffen sind, ist es immer nur ein verhältnißmäßig kleiner Theil, welcher zur Ausbildung der Knochen ꝛc. verwendet wird; die

meiste Phosphorsäure der Nahrungsmittel ist in den flüssigen und festen Entleerungen nachweisbar, und die in diesen enthaltene Menge läßt sich daher aus dem Phosphorsäuregehalt der Nahrung annähernd berechnen; das direkte Beobachtungsresultat stimmt mit der Rechnung überein. Angaben über den Gehalt des Harns und der festen Excremente sind nur werthvoll unter der Voraussetzung, daß die Nahrung des betreffenden Thieres von einer bestimmten durchschnittlichen Zusammensetzung sei. Insofern aber die Voraussetzung nicht zutrifft, werden auch jene Zahlenausdrücke für die Phosphorsäureprocente der Entleerungen und die Gesammtmenge von Phosphorsäure, welche auf den Harn resp. die Excrete eines Thieres für einen bestimmten Zeitraum kommen, andere sein. Beim Menschen und bei den Omnivoren unter den Thieren, ebenso bei den Carnivoren, geht ein großer Theil der Phosphorsäure durch den Harn ab, bei den Pflanzenfressern ist der Harn arm daran, und ist daher den festen Excreten in dieser Beziehung der größere Düngerwerth beizulegen.

In Bezug auf das Vorkommen der Phosphorsäure in der Natur ist noch im allgemeinen zu bemerken, daß sie nur in der dreibasischen Modification bisher aufgefunden ist.

§. 144. Es giebt verschiedene Arten von Phosphorsäure, welche sich in einander überführen lassen. Die gewöhnliche (auch wohl dreibasische genannte) Phosphorsäure bildet sich durch Oxydation von Phosphor mit Salpetersäure, oder durch Zersetzung von Phosphorchlorid mit Wasser, oder durch Zersetzung eines dreibasisch phosphorsauren Salzes, z. B. der Knochenerde, mit Schwefelsäure, oder durch längere Einwirkung feuchter atmosphärischer Luft auf die hierbei aus dem Phosphor zuerst gebildete phosphorige Säure ꝛc. Die Darstellung beruht auf einer oder der andern dieser Entstehungsweisen. Um als reines Präparat zu dienen, wird die wässerige Lösung dieser Säure gewöhnlich mittelst Salpetersäure dargestellt. Damit hierbei die Einwirkung nicht zu stürmisch und für den Experimentator gefährlich sei, wendet man eine Salpetersäure von nur 1,2 spec. Gewicht an. 10 bis 12 Theile einer solchen Salpetersäure werden in einer tubulirten Glasretorte mit 1 Theil Phosphor erhitzt; nachdem der Phosphor geschmolzen ist, macht sich die begonnene Einwirkung alsbald sichtbar durch reichliche Entwickelung von Untersalpetersäuredampf; die bei fortgesetztem mäßigem Sieden übergehenden Säuredämpfe verdichten sich in der kalt gehaltenen Vorlage; ist etwa die Hälfte übergegangen, so gießt man den Inhalt der Vorlage in die erkaltete Retorte zurück, erwärmt diese wieder und fährt mit dem Erhitzen fort, so lange sich noch Einwirkung zeigt; die Flüssigkeit wird darauf in einer Abdampfschale von echtem Porzellan über freiem Feuer eingedampft, bis alle Salpetersäure verflüchtigt ist; während des Eindampfens wiederholt sich bei einer gewissen Concentration der Flüssigkeit die Bildung rother Dämpfe in Folge der Einwirkung der Salpetersäure auf phosphorige Säure, welche noch nicht zu Phosphorsäure oxydirt war, und später findet nochmals eine an stürmischer Entwickelung von Stickoxyd sichtbare Reaction statt, welche man von der Zersetzung einer gebildet

gewesenen Verbindung von Phosphorsäure mit salpetriger Säure herleitet. Die zurückbleibende syrupconsistente Säure hat das spec. Gewicht 1,88 und wird durch Verdünnen mit Wasser auf den bestimmten, z. B. für die Anwendung zu arzneilichen Zwecken vorgeschriebenen Concentrationsgrad gebracht. Gewisse Verunreinigungen, von den angewandten Materialien, z. B. von dem Schwefelsäuregehalte der Salpetersäure oder dem Arsenikgehalte des Phosphors herrührend, lassen sich durch die betreffenden Reagentien leicht erkennen und entfernen. Etwaige durch unvollkommene Oxydation noch zurückgebliebene phosphorige Säure verräth sich durch ihre reducirenden Wirkungen und macht erneutes Erhitzen mit etwas Salpetersäure nöthig.

Wo ein geringer Gehalt von Kalk und Magnesia die Anwendung nicht beeinträchtigt, z. B. Zwecks Bereitung phosphorsaurer Salze, geschieht die Darstellung der Phosphorsäure wohlfeiler aus gebrannten Knochen, wobei die bereits pag. 233 f. angestellten Betrachtungen maßgebend sind: es werden 10 Theile weißgebrannte Knochen in einem Gefäße, dessen Wandungen der Einwirkung der Säure widerstehen (Porzellan, Steinzeug, mit Blei ausgekleidetes Holz) mit 30 bis 40 Theilen Wasser übergossen, dazu 9 bis $9^1/_2$ Theile käufliche concentrirte Schwefelsäure gesetzt, das Gemisch öfter umgerührt, nach 24 Stunden fernere 50 bis 60 Theile Wasser zugesetzt, das Ganze einige Tage in gelinder Wärme digerirt, darauf unter häufigem Rühren zum Kochen erhitzt; von dem nun hauptsächlich aus Gyps und freier Phosphorsäure bestehenden Brei wird der Gyps durch Filtration, Abpressen und Auswaschung abgeschieden; die klare Lösung, welche neben der Phosphorsäure noch viel Gyps enthält, wird zur Syrupsconsistenz abgedampft und concentrirte Schwefelsäure tropfenweise zugesetzt, so lange sich noch Gyps abscheidet, der bei Gegenwart überschüssiger Schwefelsäure in der concentrirten Flüssigkeit fast unlöslich ist. Das durch den abgeschiedenen Gyps wieder breiig gewordene Gemisch wird wieder auf's Filter gebracht, abgepreßt und ausgewaschen, das Filtrat in gleicher Weise wie zuvor wiederholt behandelt, bis sich auf Zusatz von Schwefelsäure zu der concentrirten Flüssigkeit kein Gyps mehr abscheidet und der Kalk nun so vollständig, wie es sich erreichen läßt, abgeschieden ist. Aus der stark abgedampften Flüssigkeit scheidet sich, wenn sie längere Zeit steht, saures phosphorsaures Magnesium krystallinisch ab. Die von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit wird zuletzt in Platingefäßen abgedampft, bis alle Schwefelsäure daraus verflüchtigt ist. Auch durch Zusatz des zwei- bis dreifachen Volums Weingeist von 85 Procent Tralles kann aus der bis zur Syrupsconsistenz verdampften rohen Phosphorsäure der Gyps gefällt werden; von dem Filtrate wird der Alkohol aus einer Retorte abdestillirt. Die Phosphorsäure ist auf diese Weise aber nur schwer zu reinigen, deshalb wird sie fast nur nach der ersteren Methode dargestellt.

Die Phosphorsäure bildet harte, durchsichtige Krystalle (vier- und sechsseitige geschobene Prismen), welche an der Luft rasch Wasser anziehen und zu einer dicken, farblosen Flüssigkeit zerfließen; auch in Alkohol lösen sich diese Krystalle in jedem Verhältniß. Beim Erhitzen bis über 160°

beginnt die Phosphorsäure Wasser zu verlieren und sich dabei allmälig in Pyrophosphorsäure zu verwandeln, welche bei weiterem Erhitzen in Metaphosphorsäure übergeht. Die farblose wässerige Lösung reagirt und schmeckt stark sauer, coagulirt aber Eiweiß nicht. Mit Barytwasser giebt sie keinen Niederschlag; neutrale Silberlösung bringt in der Lösung ihrer Salze einen dottergelben Niederschlag hervor, der in Säuren, auch in Essigsäure und Phosphorsäure, und in Ammoniak löslich ist Mit molybdänsaurem Ammonium geben alle ihre Salze in saurer Lösung einen gelben körnigen Niederschlag. Letzteres Verhalten wird sehr viel zur quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure benutzt, und zwar überall da, wo Eisen- oder Thonerdeverbindungen zugegen sind.

Die Phosphorsäure ist, wie schon aus der Formel ($PO_4 H_3$) ersichtlich, eine starke dreibasische Säure, so daß sie mit jedem Metalle drei verschiedene Salze bilden kann, je nachdem 1, 2 oder alle 3 Wasserstoffatome durch ein einwerthiges Metallatom vertreten sind. Bezeichnen wir mit M ein einwerthiges Metall, so würde $PO_4 M_3$ die Formel für das neutrale, $PO_4 HM_2$ für das einfachsaure und $PO_4 H_2 M$ die Formel für das zweifachsaure Salz sein. Aehnlich sind die Formeln für die Salze der mehrwerthigen Metalle; so haben z. B. die drei Calciumsalze der Phosphorsäure die Zusammensetzung $(PO_4)^2 Ca_3$, $PO_4 H Ca$ und $(PO_4 H_2)^2 Ca$.

Unter den neutralen basischen Salzen der Phosphorsäure sind nur die Alkalisalze in Wasser löslich; die Lösungen der einfachsauren Alkalisalze (repräsentirt durch das gewöhnliche phosphorsaure Natrium) reagiren schwach alkalisch, die neutralen stark alkalisch. Die neutralen und einfachsauren Salze der Phosphorsäure mit den Metallen der alkalischen Erden und den Schwermetallen sind in Wasser unlöslich oder schwerlöslich, lösen sich aber leicht in verdünnten Mineralsäuren, viele auch in Phosphorsäure und organischen Säuren. Bei hinreichender Verdünnung der zur Lösung dienenden Mineralsäuren lösen 2 Aeq. Säure 1 Aeq. des neutralen Salzes; es bilden sich 2 Aeq. neutrales Salz der angewandten Säure und 1 Aeq. zweifach phosphorsaures Salz. Für analytische Zwecke wichtig ist die Unlöslichkeit des phosphorsauren Eisenoxyds und der phosphorsauren Thonerde in Essigsäure gegenüber der Löslichkeit des aus verdünnter Lösung gefällten phosphorsauren Calciums und Magnesiums; in essigsaurem Eisenoxyd, ebenso essigsaurer Thonerde, ist das phosphorsaure Eisenoxyd löslich, nicht in essigsaurem Eisenoxydul. Vermischt man die Lösung von phosphorsaurem Alkali mit der Lösung eines Metallsalzes, so verschwindet häufig der zuerst entstandene Niederschlag, wenn ein Ueberschuß des Metallsalzes hinzukommt, erscheint aber wieder beim Erhitzen der Flüssigkeit und verschwindet beim Erkalten wieder, während letzteres bei den entsprechenden Fällungen der Pyrophosphorsäure nicht der Fall ist.

Von den in Wasser unlöslichen phosphorsauren Salzen sind manche bei Gegenwart von Alkali- namentlich Ammoniaksalzen, mehr oder minder löslich, weshalb sie in freier Säure gelöst, durch deren Uebersättigung mit Ammoniak nicht oder nur unvollständig gefällt werden. Auf der

Existenz von unlöslichen Salzen beruht es wahrscheinlich, daß, wenn man Pflanzensamen und andere organische Körper mit ähnlicher Zusammensetzung der darin enthaltenen mineralischen Bestandtheile verkohlt, beim Behandeln der feinzerriebenen Kohle mit Wasser selbst beim Kochen ein großer Theil des Alkalis unextrahirt bleibt.

Unter den unlöslichen phosphorsauren Salzen werden einige, z. B. das Magnesium- und Eisenoxydsalz, durch Glühen mit Alkalihydrat vollständig zersetzt, während bei anderen, z. B. dem phosphorsauren Calcium, diese Zersetzung sehr unvollständig ist. Zu den für die Erkennung und quantitative Bestimmung der Phosphorsäure wichtigen Verbindungen gehört das durch seine Schwerlöslichkeit und Krystallinität ausgezeichnete phosphorsaure Ammonium-Magnesium, $PO_4\ Mg\ NH_4 + 6\ H_2\ O$, sowie der schon genannte gelbe Niederschlag, den molybdänsaures Ammonium in den sauren Lösungen der phosphorsauren Salze hervorbringt.

§. 145. Die Pyrophosphorsäure $P_2\ O_7\ H_4$. Sie entsteht, wie schon bemerkt, beim Erhitzen der Phosphorsäure auf 200—300°. In der Natur kommt sie nicht vor; der Agriculturchemiker hat aber schon darum Veranlassung, sich für sie zu interessiren, weil ihre Salze sich bei der Einäscherung organischer Körper bilden können, und weil man bei den zu agronomischen Zwecken auszuführenden analytischen Operationen ihr häufig begegnet. Sie erscheint als farblose, undurchsichtige krystallinische Masse, die sich in Wasser leicht löst.

Im reinen Zustande hält sich die wässerige Lösung der Pyrophosphorsäure bei gewöhnlicher Temperatur lange Zeit unverändert, beim Erhitzen geht sie bald in Phosphorsäure über. Gegenwart von Säuren beschleunigt nach Maßgabe ihrer Concentration diese Umwandlung. Ueberschüssige Alkalien verlangen hierzu Erhitzung des trockenen Gemisches bis zum Schmelzen. Bei allen quantitativen Bestimmungen von Phosphorsäure in Aschen und anderen Produkten, welche Pyrophosphorsäure enthalten, ist es nöthig, sie zuvor durch geeignete Behandlungsweise des Gemisches (durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure oder durch Schmelzen mit überschüssigem Alkali ꝛc.) in Phosphorsäure umzuwandeln.

Die Verbindungen der Pyrophosphorsäure mit den Alkalien sind in Wasser löslich, diejenigen mit den Erdmetallen und schweren Metallen sind sehr wenig in reinem Wasser, viele derselben aber, darunter das Magnesium-, Blei-, Eisen- und Aluminiumsalz in überschüssigem pyrophosphorsaurem Alkali löslich. Zu den Reactionen, durch welche sich die Pyrophosphorsäure von der Phosphorsäure unterscheidet, gehört, daß erstere eine mit Salmiak und freiem Ammoniak versetzte Lösung eines Magnesiumsalzes nicht fällt, oder nur einen schwachen, in viel Wasser löslichen Niederschlag damit giebt, während für die Phosphorsäure die vollständige Fällbarkeit durch ammoniakalische Magnesiumlösung charakteristisch ist. Aehnlich ist auch der Unterschied in dem Verhalten beider Säuren gegen ammoniakalische Baryum- und Calciumlösungen. Ihre Lösung giebt mit Silber einen weißen Niederschlag und fällt Eiweiß nicht.

Die Pyrophosphorsäure ist eine vierbasische Säure. Das bekannteste

Salz ist das beim Glühen des phosphorsauren Ammonium-Magnesiums zurückbleibende Magnesiumsalz, $P_2 O_7 Mg_2$.

§. 146. Die Metaphosphorsäure $PO_3 H$. Wird wässerige Phosphorsäure zur Trockne verdampft und der Rückstand auf über 400° erhitzt, so entweicht Wasser, bis diese Verbindung gebildet ist, und auch bei mäßigem Glühen verliert die zu einer wasserklaren Flüssigkeit geschmolzene Säure keinen ferneren Antheil Wasser, sondern verflüchtigt sich bei sehr hoher Temperatur unzersetzt. Die geschmolzene Metaphosphorsäure erstarrt beim Erkalten zu einer harten glasigen Masse (acidum phosphoricum glaciale), welche in Wasser gekocht, rissig wird, auch wohl in Stücke springt und sich allmälig löst. Die Auflösung bietet verschiedene Reactionen dar, wodurch die gelöste Säure sich von den beiden vorherbesprochenen verschieden zeigt: so namentlich darin, daß sie Eiweiß coagulirt; auch ist die Reaction gegen Pflanzenfarben erheblich weniger intensiv, als bei einer Lösung der anderen Phosphorsäuren gleicher Concentration, so daß es scheint, als ob dieses Verhalten der Basicität in gewissem Grade correspondire. Diese Säure ist auch in der durch Zerfließen des Phosphorsäureanhydrids an der Luft oder durch Auflösen desselben in kaltem Wasser gebildeten Flüssigkeit enthalten. Einige Zeit in wässeriger Lösung sich selbst überlassen, geht die Metaphosphorsäure in Phosphorsäure über, und zwar ohne daß sich Pyrophosphorsäure als Uebergangsstufe nachweisen läßt. Die Umwandlung wird durch Erhitzen, besonders aber bei Gegenwart von starken Säuren und in concentrirter Lösung sehr beschleunigt.

Schmilzt man glasige Phosphorsäure oder Phosphorsäureanhydrid mit einem gleichen Aequivalent eines Alkalis oder kohlensauren Alkalis, so zeigt die in der entstandenen Verbindung enthaltene Säure den einbasischen Charakter, ebenso wie die in wässeriger Lösung enthaltene Metaphosphorsäure durch Neutralisiren mit einer Basis ein Salz giebt, worin die Säure den einbasischen Charakter hat. Wird die Säure mit 2 Aeq. oder eins ihrer Salze mit 1 Aeq. Alkali geschmolzen, so entsteht pyrophosphorsaures, mit 3 Aeq. ein phosphorsaures Salz. Letzteres bildet sich auch stets, wenn überschüssiges Alkali oder kohlensaures Alkali vorhanden war; aus kohlensauren Alkalien wird dabei eine entsprechende Menge Kohlensäure ausgetrieben. Auch Oxyde der Schwermetalle lösen sich in metaphosphorsaurem Alkali auf; letzteres verhält sich überhaupt in höherer Temperatur gegen basische Oxyde wie eine Säure. Bei Löthrohrversuchen dient phosphorsaures Natrium-Ammonium (Phosphorsalz), $PO_4 H Na (NH_4) + 4 H_2 O$, als Mittel, gewisse Metalloxyde zu erkennen, indem es im Oehr eines Platindrahtes erhitzt, zunächst das Krystallwasser und das Ammoniak verliert, wodurch es zu saurem pyrophosphorsaurem Natrium, $P_2 O_7 H_2 Na_2$, wird; dieses verwandelt sich bei weiterem Erhitzen unter Wasserverlust in metaphosphorsaures Natrium, $PO_3 Na$, und giebt als solches mit Metalloxyden charakteristisch gefärbte Glasflüsse, wenn kleine Mengen der Oxyde in die vor dem Löthrohre geschmolzene Phosphorsalzperle gebracht werden. Gleich wie sich aus Metaphosphorsäure und deren Salzen, wenn sie mit einer entsprechenden

Menge Alkali zusammengeschmolzen werden, pyrophosphorsaure resp. phosphorsaure Salze bilden, so gehen letztere durch Erhitzen mit einer entsprechenden Menge Phosphorsäure in pyro- resp. metaphosphorsaure Salze über. Hieraus ist es erklärlich, wie in Aschen organischer Körper letztere beiden Salze enthalten sein können, wenn auch in der unverbrannten Substanz nur Phosphorsäure vorhanden war: die diese Umwandlung vermittelnde Phosphorsäure kann u. a. von phosphorhaltigem Fett herrühren. Ebenso wird umgekehrt, wenn in dem organischen Körper ein saures phosphorsaures Salz enthalten war, z. B. $PO_4 H_2 K$, oder ein solches, worin zwei Wasserstoffatome vertreten sind, bei der Einäscherung zunächst eine Umwandlung dieser Salze in meta- resp. pyrophosphorsaure bewirkt; sind aber daneben hinreichende Mengen von Alkalisalzen organischer Säuren vorhanden, welche für sich allein verbrannt kohlensaures Alkali geben, so kann letzteres Veranlassung sein, daß neutrales phosphorsaures Salz gebildet wird. Manche Pflanzensamen geben, wenn sie bei einer nicht bis zum Schmelzen der Salze gesteigerten Temperatur eingeäschert werden, eine Asche, worin neben pyrophosphorsaurem Kalium kohlensaures Kalium enthalten ist, während stärkere Hitze eine Asche giebt, die nur neutrales phosphorsaures Kalium enthält.

In der einbasischen Natur der Metaphosphorsäure liegt es begründet, daß sie keine sauren Salze bildet; sie giebt nur diese eine Reihe von Salzen, und man kennt auch keine basischen Verbindungen derselben. Ihre einzelnen Salze treten aber in eigenthümlichen Modificationen auf, sowohl was die physikalischen Eigenschaften als den Gehalt an Krystallwasser, die Zusammensetzung der Doppelverbindungen, welche sie bilden, und sonstige chemische Eigenthümlichkeiten betrifft.

Zu den Merkmalen, woran man Metaphosphorsäure von Pyrophosphorsäure unterscheidet, gehört, daß das metaphosphorsaure Silber in metaphosphorsaurem Natrium löslich ist, während das pyrophosphorsaure Silber, aus Silberlösung durch pyrophosphorsaures Natrium gefällt, sich in überschüssigem pyrophosphorsaurem Natrium nicht auflöst.

§. 147. Phosphorsäure-Anhydrid $P_2 O_5$. Man kennt bis jetzt nur eine Gewinnungsweise desselben, nämlich durch Verbrennung von Phosphor unter Ausschluß von Feuchtigkeit; weder aus den Hydraten noch aus ihren anderen Verbindungen läßt sich die Phosphorsäure wasserfrei abscheiden. Zur Darstellung in kleinem Maßstabe, um sie entstehen zu sehen, und ihre wichtigsten Eigenschaften studiren zu können, genügt es, daß man unter einer geräumigen, trockene Luft enthaltenden, mit ihrer Mündung auf eine Glasscheibe gestellten Glasglocke ein Stück abgetrockneten Phosphor, welches in einer flachen, auf der Glasscheibe stehenden Porzellanschale liegt, durch einen erhitzten Glasstab oder Metalldraht entzündet; das bei der Verbrennung des Phosphors sich bildende Phosphorsäureanhydrid erscheint zuerst als ein dicker, weißer Nebel; derselbe verdichtet sich aber schon gegen Ende der Verbrennung zu schneeartigen Flocken, welche niederfallen und sich auf der Glasscheibe als eine lockere weiße Schicht absetzen. Größere Mengen stellt man am besten

dar, indem man trockenes Sauerstoffgas durch ein weites, amorphen Phosphor enthaltendes Glasrohr leitet und durch stückweises Erhitzen des Rohres dafür sorgt, daß der Phosphor nach und nach in getheilten Portionen verbrennt; das Phosphorsäureanhydrid sammelt sich in einer an das Glasrohr angepaßten, hinreichend geräumigen kalten Vorlage an.

Dasselbe erscheint als amorphe, weiße, lockere Masse, ist selbst bei hoher Temperatur nicht flüchtig, wird an der Luft durch Wasseranziehung rasch klebrig feucht und zerfließt darauf. Vermöge seiner großen Affinität zum Wasser und der entsprechenden Wärmeentwickelung bei der Vereinigung beider Körper verursacht es in Wasser gebracht ein zischendes Geräusch, ähnlich einem glühenden Metall, welches abgelöscht wird; wasserhaltigen Verbindungen entzieht es das Wasser; aus manchen Verbindungen, welche Wasser nicht als solches, sondern nur den Elementen nach enthalten, entzieht es Wasserstoff und Sauerstoff in einer der Zusammensetzung des Wassers entsprechenden Menge, und wirkt dadurch namentlich auf organische Stoffe zersetzend, so daß neue Produkte sich bilden, z. B. aus Alkoholen Kohlenwasserstoffe ꝛc. Mit Kohle stark geglüht giebt es Phosphor und Kohlenoxyd, mit den elektropositiven Metallen (Kalium, Natrium, Zink, Eisen) Phosphormetall und phosphorsaures Metall. In kaltem Wasser löst es sich zu Metaphosphorsäure auf.

Die phosphorige Säure.

$PO_3 H_3$.

§. 148. Phosphorige Säure ist das Produkt der bei beschränktem Luftzutritt oder unter Ausschluß gesteigerter Temperatur stattfindenden, also überhaupt der verlangsamten Oxydation des Phosphors. Bei Gegenwart von Feuchtigkeit ist dieser Vorgang von Ozon- und Nebelbildung begleitet, und ist in seinen Einzelnheiten, auch was die dabei stattfindende Lichtentwickelung ꝛc. betrifft, ohne ein näheres Eingehen auf die Ozonverhältnisse nicht verständlich. Da bei mangelnder Feuchtigkeit und bei gewöhnlicher Temperatur die Oxydation alsbald aufhört, bei Gegenwart von Feuchtigkeit und ungehemmtem Luftzutritt aber die gebildete phosphorige Säure sich allmälig zu Phosphorsäure oxydirt, so ist die auf diese Weise gewonnene wässerige phosphorige Säure nicht rein, sondern phosphorsäurehaltig. Das zweckmäßigste Verfahren zur Darstellung reiner phosphoriger Säure beruht auf der Zersetzung des Phosphorchlorürs mit kaltem Wasser. Die erhaltene wässerige Lösung wird eingedampft, zuletzt im Vacuum über Schwefelsäure. Die reine Säure bildet eine farblose, krystallinische, geruchlose Masse, welche sich sehr leicht in Wasser löst; sie reagirt stark sauer und wirkt auf den thierischen Organismus giftig. An der Luft verwandelt sie sich durch Aufnahme von Sauerstoff in Phosphorsäure. In höherer Temperatur zersetzt sie sich in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff. Gegen viele Oxyde verhält sie sich als kräftiges Reductionsmittel, so z. B. scheidet sie aus

Lösungen von Silbersalzen beim Erwärmen metallisches Silber ab. — Die Salze dieser wahrscheinlich zweibasischen Säure zersetzen sich beim Erhitzen meistens unter Wasserstoffentwickelung in pyrophosphorsaure Salze.

Das Phosphorigsäure-Anhydrid P_2O_3 erhält man, indem man über gelinde erwärmten Phosphor, der sich in einem langen Glasrohre befindet, vollkommen trockene atmosphärische Luft in sehr langsamem Strome leitet, etwa mittelst eines Aspirators, aus welchem das Wasser tropfenweise ausfließt; in dem kälteren Theile des Rohres verdichtet sich das gebildete Anhydrid als weiße schneeartige Masse, welche an der Luft so begierig Wasser anzieht, daß sie sich bis zur Entzündung erhitzen kann. Bei Abschluß der Luft läßt es sich von einer Stelle des Glasrohres zur andern sublimiren; bei Luftzutritt erhitzt oxydirt es sich unter Erglimmen zu Phosphorsäure. In Wasser löst es sich unter Bildung von phosphoriger Säure.

Die unterphosphorige Säure.

PO_2H_3.

§. 149. Phosphor giebt beim Erhitzen mit nicht zu verdünnter Lösung kaustischer Alkalien oder alkalischer Erden Phosphorwasserstoff und unterphosphorigsaures Salz. Durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure zu der Lösung des durch Krystallisation rein dargestellten Baryum- oder Calciumsalzes erhält man eine Auflösung der freien Säure, welche im Wasserbade, zuletzt im Vacuum über Schwefelsäure verdampft, eine syrupdicke farb- und geruchlose Masse liefert. Die concentrirte wässerige Lösung zersetzt sich beim Kochen in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff. Gegen viele Oxyde erweist sich die Lösung als kräftiges Reductionsmittel. Die unterphosphorige Säure ist einbasisch. Ihre Salze sind in Wasser meistens leicht löslich und verwandeln sich an der Luft unter Sauerstoffaufnahme in phosphorsaure Salze. Beim Erhitzen geben sie Wasser, Phosphorwasserstoff und pyrophosphorsaure Salze.

Das Arsen (Arsenik).

Zeichen: As, Atomgewicht = 75.

§. 150. Mit dem Namen Arsenik verbinden wir im gewöhnlichen Leben den Begriff eines dem organischen Leben feindseligen Stoffes. Dieser physiologische Charakter des reguliniſchen Stoffes und seiner meisten Verbindungen ist um so auffallender, als das Arsen dem der organischen Schöpfung so nahe befreundeten Phosphor in chemischer Beziehung am nächsten verwandt ist. Den Alten scheinen nur die Schwefelverbindungen des Arsens bekannt gewesen zu sein. Der Kenntniß des reguliniſchen

Arsens und der arsenigen Säure begegnen wir zuerst in den Schriften des arabischen Chemikers Geber aus dem 8. Jahrhundert unserer Zeitrechnung. Von den auf die Arsenverbindungen bezüglichen Untersuchungen der neueren Zeit sind besonders hervorzuheben diejenigen Mitscherlich's, welcher 1819 zuerst an den arsensauren und diesen correspondirend zusammengesetzten phosphorsauren Salzen den gründlichen Nachweis lieferte, daß, wo gleichartiger Zusammensetzung verschiedener Verbindungen gleiche Krystallform entspricht, diese Uebereinstimmung in der Form von der gleichen Zahl und Anordnung der Atome abhängig sei; ebenso die für die organische Chemie in gewisser Beziehung bahnbrechende Arbeit Bunsen's über das Kakodyl (Arsendimethyl), von welchem eine Sauerstoffverbindung, die Kakodylsäure, existirt, ausgezeichnet dadurch, daß sie, obschon in Wasser löslich und 56 Procent Arsen enthaltend, nicht giftig ist (?).

Da das Arsen das landwirthschaftliche Interesse nicht unmittelbar berührt, so beschränken wir uns hier auf eine kurze Uebersicht dessen, was für den Gesichtspunkt des allgemeinen chemischen Studiums von ihm und seinen unorganischen Verbindungen wissenswerth ist.

Es kommt in der Natur sehr verbreitet, an manchen Fundorten auch in großen Mengen vor, theils gediegen (im freien ungebundenen Zustande), theils mit Schwefel verbunden als Realgar und Auripigment, mit Sauerstoff verbunden als arsenige Säure, ferner als Arsensäure in Verbindung mit Calcium (Pharmakolith), Eisen und anderen Metallen, besonders aber auch ähnlich dem Schwefel und häufig in dessen Begleitung als Vererzungsmittel des Eisens, Kobalts, Nickels und anderer Metalle. Das Vorkommen kleinerer Mengen Arsen in Gesellschaft von Eisen ist ein so allgemeines, daß man wohl selten ein Eisenmineral antrifft, in welchem nicht wenigstens Spuren von Arsen enthalten sind. So namentlich zeichnen sich auch die Raseneisensteine und die eisenhaltigen Absätze der Quellwässer durch Arsengehalt aus, welches sich darin wahrscheinlich meistens als Arsensäure befindet. In den Eisenochern des Wiesbadener Mineralwassers hat man Arsenmengen gefunden, entsprechend 2,61 bis 3,88 Procent arseniger Säure, in denen von Alexisbad 0,033 bis 1,2998, von den eisenhaltigen Säuerlingen in Liebenstein 0,6128, von Driburg 0,0629, aus der erbohrten Badequelle von Rehme 0,9301, im eisenschüssigen Sprudelsteine von Karlsbad 3,72. Auch in Steinkohlen hat man Arsen gefunden. Das angebliche spurenweise Vorhandensein von Arsen in lebenden Organismen hat wenigstens als ein constantes und normales bei genauerer Prüfung nicht bestätigt werden können, obschon es nach den Verhältnissen seines Vorkommens im Mineralreiche (so namentlich auch im Boden) nicht unerwartet sein würde.

Wegen der vielfachen gewerblichen Anwendung, welche man vom Arsen und mehreren seiner Verbindungen macht, ist die Gewinnung desselben Gegenstand eines im großen betriebenen technischen Processes. Reguliniſches Arsen stellt man dar aus natürlich vorkommendem gediegenen Arsen (Scherbenkobalt) oder aus Arsenikkies durch Erhitzen in thönernen Röhren mit eben solcher Vorlage, in welcher das sublimirte

Arsen sich an eingelegten Eisenblechrollen absetzt. Es kommt im Handel unter dem Namen Scherbenkobalt, Fliegenstein, Cobaltum (nicht zu verwechseln mit dem Kobaltmetall) vor.

Man kennt zwei allotrope Modificationen des Arsens, eine amorphe und eine krystallinische. Das amorphe bildet eine schwarze glasglänzende Masse von 4,71 spec. Gewicht und bildet sich, wenn die Dämpfe des krystallinischen auf 210—230° abgekühlt werden. Das krystallinische Arsen erinnert durch seine hell-stahlgraue Farbe und seinen Glanz, der besonders deutlich auf der frischen Bruchfläche hervortritt, ganz an ein eigentliches Metall. Die derben Stücke sind spröde und pulverisirbar, von blättrigem oder körnigem, krystallinischem Gefüge. Ausgebildete Krystalle, gewöhnlich spitze Rhomboëder, gehören dem hexagonalen Systeme an. Bei Abschluß der Luft erhitzt, verdampft das Arsen ohne zu schmelzen; geschieht dies in kleinerem Maßstabe, z. B. in einem engen Glasrohr, so verdichtet sich der Dampf oberhalb der erhitzten Stelle des Rohrs als dunkler glänzender Spiegel, dessen starkes Hervortreten die Erkennung des Vorhandenseins sehr kleiner Mengen Arsen möglich macht. Das spec. Gewicht des krystallinischen Arsens ist = 5,727, des Dampfes = 10,39. — An feuchter Luft verliert das Arsen seinen metallischen Glanz und bedeckt sich in Folge von Oxydation mit einer schwarzgrauen Schicht. In luftfreiem Wasser, ebenso in Alkohol und andern Flüssigkeiten, welche nicht chemisch auf das Arsen wirken, ist es unlöslich; in lufthaltigem Wasser oxydirt es sich allmälig zu arseniger Säure und löst sich nach Maßgabe der Löslichkeit dieser Verbindung. Von Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure wird es nicht afficirt; in Salpetersäure aber löst es sich beim Erwärmen, indem es dabei, je nach dem Concentrationsgrade derselben und der Dauer der Einwirkung, sich zu Arsenigsäure-Anhydrid oder zu Arsensäure oxydirt. Letztere bildet sich auch beim Kochen von Arsen mit Königswasser (einem Gemische von Salzsäure und Salpetersäure). Concentrirte Schwefelsäure verwandelt das Arsen unter Entwickelung von schwefliger Säure in Arsenigsäure-Anhydrid. Beim Kochen mit concentrirten Alkalilösungen löst sich Arsen unter Wasserstoffentwickelung, indem sich arsenigsaures Alkali bildet. An der Luft erhitzt verbrennt Arsen mit bläulicher Flamme zu Arsenigsäure-Anhydrid; geschieht die Verbrennung unter starker Erhitzung, aber bei beschränkter Sauerstoffeinwirkung, wie es z. B. der Fall ist, wenn ein Stückchen Arsen auf Kohle liegend von dem inneren Theile der Löthrohrflamme getroffen wird, so verbreitet sich ein penetranter knoblauchartiger Geruch. — Das reguliniſche Arsen wirkt, in den thierischen Körper gebracht, nur in dem Maße, wie es sich oxydiren kann oder an der Oberfläche schon vorher oxydirt war, giftig.

§. 151. In seinen Verbindungen verhält sich das Arsen, dem Phosphor ähnlich, theils drei- theils fünfwerthig; Sauerstoffverbindungen desselben sind aber nur zwei bekannt: die arsenige Säure und die Arsensäure.

Die arsenige Säure AsO_3H_3 ist im freien Zustande nicht darstellbar; sehr bekannt dagegen ist das Arsenigsäure-Anhydrid As_2O_3.

Dies ist diejenige Verbindung, welche im gewöhnlichen Leben als Arsenik bezeichnet wird. Man erhält es im großen beim Rösten arsenhaltiger Erze in mehlartigem, fein vertheiltem Zustande, indem die hauptsächlich aus ihm und Schwefligsäure-Anhydrid bestehenden Dämpfe durch gemauerte Kanäle, sogenannte Giftfänge, geleitet werden, in denen das Arsenigsäure-Anhydrid sich absetzt. Durch einen Sublimationsproceß, wobei die aus einem erhitzten eisernen Kessel entweichenden Dämpfe des Anhydrids sich in ringförmigen eisernen Aufsätzen zu einer zusammengebackenen glasigen Masse verdichten, wird es gereinigt und in dieser Form oder pulverisirt in den Handel gebracht. Die so gewonnene glasige Masse ist unkrystallinisch und kann als besondere Modification gelten, da sie in ihren physikalischen Eigenschaften mehrfach von der krystallinischen abweicht. Sie ist härter als das krystallinische Anhydrid, im Gegensatze zu diesem schmelzbar, in kaltem Wasser etwas löslicher, übertrifft dasselbe auch im spec. Gewicht; dasselbe ist bei der glasigen Modification = 3,738, bei der krystallinischen = 3,699. Erstere, sich selbst überlassen, wird, indem sie in den krystallinischen Zustand übergeht, undurchsichtig und nimmt ein porzellan- oder emailartiges Ansehen an. Dieser Uebergang ist mit dem Freiwerden von 1331 Wärmeeinheiten, und wenn er in salzsaurer Lösung stattfindet, mit einer Lichtentwickelung verbunden, welche man an jedem aus der heißen Lösung beim Erkalten sich abscheidenden Krystalle bemerkt. Die Umwandlung in den krystallinischen Zustand wird durch kochendes Wasser, noch mehr durch Aetzammoniak beschleunigt. Je nach den Bedingungen, unter welchen das Arsenigsäure-Anhydrid krystallisirt, ist seine Krystallform entweder die regulär-oktaëdrische oder die rhombisch-prismatische. Erhitzt man ein Körnchen des Anhydrids in dem zu einer Spitze verjüngten zugeschmolzenen Ende eines Glasrohrs, so verflüchtigt es sich, und der Dampf verdichtet sich oberhalb zu einem weißen Sublimat kleiner glänzender Krystalle, an denen man mittelst der Lupe die oktaëdrische Form unterscheidet. Das spec. Gewicht des Dampfes ist = 13,85. In Wasser löst sich die krystallinische Modification schon darum, weil sie nur schwer benetzt wird, sehr langsam; andauernd damit in Berührung, ist ein Theil in 75 Theilen kalten oder in 10 bis 11 Theilen kochenden Wassers löslich. Gegenwart von Salzsäure steigert die Löslichkeit; aus einer heißen Lösung in Salzsäure erhält man beim langsamen Erkalten schöne Oktaëderkrystalle, ebenso aus einer Lösung in wässerigem Ammoniak. In Kali- und Natronlösung ist das Arsenigsäure-Anhydrid leicht löslich unter Bildung von arsenigsaurem Alkali. Durch Erhitzen mit Kohle wird es leicht reducirt; auf der Bildung des Arsenspiegels in einem zu einer Spitze ausgezogenen Glasrohre, worin man diesen Versuch ausführt, beruht eines der vorzüglichsten Erkennungs- und Nachweisungsmittel kleiner Mengen der festen Substanz. — Die arsenige Säure zeigt sich als schwache drei- und einbasische Säure. Durch Unlöslichkeit ausgezeichnet sind das Eisen- und Magnesiumsalz; daher sind Eisenhydroxyd und schwach gebrannte Magnesia wirksame Mittel bei Arsenvergiftungen. Die löslichen Salze geben mit Silber einen gelben, mit Kupfer einen grünen Niederschlag. Durch oxydirende Mittel werden

die Salze leicht in arsensaure Salze umgewandelt und können aus diesem Grunde reducirend wirken.

Unter den Arsenverbindungen ist es in den meisten Fällen das Arsenigsäure-Anhydrid, dessen stark giftige Wirkung auf den thierischen Organismus dem Arsen eine so ominöse Bedeutung gegeben hat. Indem wir die gerichtliche medicinische Seite dieses Gegenstandes unberührt lassen, sei hier nur erwähnt, daß geringe Mengen des Giftes, besonders im aufgelösten, also den Uebergang in die Blutcirculation begünstigenden Zustande genügen, ein Thier zu tödten, und zur Tödtung nicht ausreichende kleinere Mengen wenigstens den Gesundheitszustand stark erschüttern. 2 Gramm in Wasser gelöst genügen, ein Pferd zu tödten; die kräftigsten Hunde sterben binnen 20 bis 30 Stunden, wenn ihnen 0,1 Gramm des Giftes feingepulvert unter die Haut applicirt wird. Das vom Magen und Darmkanal oder von der Haut aus in die Blutcirculation übergegangene Gift läßt sich in allen Organen des Körpers, besonders den blutreicheren nachweisen; erfolgt nicht der Tod, so wird es nach und nach durch den Urin wieder ausgesondert. — Die Benutzung des Giftes zur Vertilgung von Ratten und Mäusen und anderem Ungeziefer ist allgemein bekannt; bei der Anwendung ist aber stets große Vorsicht geboten, damit nicht, wie schon häufig geschehen, Unglücksfälle dadurch herbeigeführt werden.

Gegenüber den Erfahrungen über die tödtlich giftigen Wirkungen des Arseniks ist es eine auffallende, aber hinreichend constatirte Thatsache, daß der menschliche und thierische Organismus an den regelmäßigen und dauernden täglichen Genuß des Arsenigsäure-Anhydrids durch allmälige von kleinsten Mengen beginnende Steigerung der Dosis gewöhnt werden kann, und dadurch anstatt eintretender Vergiftungssymptome unter Umständen sogar den Typus erhöhter Lebensturgescenz erhält. In Gebirgsgegenden Steiermarks und anderer Länder giebt es Personen, bei denen die Dosis bis zu täglich mehreren Granen des Giftes gesteigert ist; sie sollen dabei ein gesundes Ansehen besitzen und zu freieren Athembewegungen beim Bergsteigen disponirt sein. Ueber ähnliche Wirkungen will man an Pferden vielfach Beobachtungen gemacht haben.

Daß die arsenige Säure auch dem vegetabilischen Leben feindlich sei, ist durch direkte vielfach darüber angestellte Beobachtungen erwiesen. Die Ertödtung der Vegetation in der Nähe von Hüttenwerken, von denen Arsenigsäuredämpfe sich in die Atmosphäre verbreiten, könnte von der gleichzeitig auftretenden schwefligen Säure herzuleiten sein. Giebt man aber einer Pflanze Gelegenheit, durch die Wurzeln eine wässerige Lösung der Säure zu absorbiren, so treten sehr bald in allen Theilen derselben die Vergiftungssymptome ein, und meistens stirbt sie schon in den nächsten Tagen ab. — Wenn das Arsenigsäure-Anhydrid als Schutzmittel gegen das Brandigwerden des Weizens dient, indem man das Saatkorn damit anbeizt, so leistet es für diesen Zweck nicht mehr als Kalk und Kupfervitriol, und ebenso wie bei diesen Mitteln mag eine Erklärung darin zu finden sein, daß es die dem Samen anhaftenden oder im Boden mit ihm in Berührung kommenden Brandpilz-Sporen ertödtet.

Die Arsensäure $As O_4 H_3$ bildet sich beim Erhitzen von Arsenigsäure-Anhydrid mit concentrirter Salpetersäure oder Königswasser, auch, wenn man Chlor durch Wasser leitet, in welchem Arsenigsäure-Anhydrid suspendirt ist, und die Lösung auf dem Wasserbade verdunstet. Verdampft man ihre wässerige Lösung bis zur dickflüssigen Consistenz, so scheiden sich aus diesem Syrup bei nicht über 15° steigender Temperatur allmälig rhombische Prismen oder Tafeln von der Zusammensetzung $As O_4 H_3 + {}^1/_2 H_2 O$ ab; dieselben zerfließen an feuchter Luft und verlieren bei 100° ihr Krystallwasser. Beim Eindampfen bis auf 180° scheiden sich aus der wässerigen Lösung harte glänzende Krystalle ab, die in ihrer Zusammensetzung, $As_2 O_7 H_4$, an die Pyrophosphorsäure erinnern. Läßt man beim Eindampfen der Arsensäurelösung die Temperatur auf 206° steigen, so verwandelt sich die Masse plötzlich unter Entwickelung von Wasserdämpfen in die weiße perlmutterglänzende und der Metaphosphorsäure entsprechende Verbindung $As O_3 H$. Diese letzteren beiden Verbindungen gehen beim Lösen in Wasser unter Wärmeentwickelung in Arsensäure über; ähnlich verhalten sich ihre Salze. Wird die Arsensäure auf eine der Glühhitze nahe Temperatur bis zum Schmelzen erhitzt, so entsteht das Arsensäure-Anhydrid, eine farblose oder weiße unkrystallinische Masse, welche sich in kaltem Wasser langsam, in heißem schnell zu Arsensäure auflöst. Bei starker Glühhitze zersetzt sich letzteres in Arsenigsäure-Anhydrid und Wasser. — Als Gift steht die Arsensäure der arsenigen Säure mindestens gleich und übertrifft sie wegen der größeren Löslichkeit jedenfalls in der Schnelligkeit der Wirkung.

§. 152. Von den Verbindungen des Arsens mit Wasserstoff ist am bekanntesten der gasförmige Arsenwasserstoff $As H_3$ (die Existenz einer festen Verbindung $As_2 H$ ist zweifelhaft). Derselbe ist dem Wasserstoffgase beigemengt, welches sich aus schwefelsäure- oder salzsäurehaltigem Wasser und Zink entwickelt, wenn Arsen oder eins seiner Oxyde mit zugegen ist. Ein annähernd reines Arsenwasserstoffgas erhält man durch Auflösen einer Legirung von gleichen Theilen Zink und Arsen in wässeriger Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure. Es ist ein farbloses, unangenehm knoblauchartig riechendes, höchst giftiges Gas von 2,695 spec. Gewicht; verdichtet sich bei — 40° zu einer farblosen Flüssigkeit; ist in Wasser wenig, in Terpentinöl reichlich löslich. Bei höherer Temperatur erleidet es eine vollständige Zersetzung in Wasserstoff und Arsen; dieses setzt sich als dunkler spiegelnder Ueberzug an der erhitzten Stelle eines Glasrohres ab, durch welches man ein arsenwasserstoffhaltiges Wasserstoffgas strömen läßt. Hierauf, sowie darauf, daß an einem in die bläulich weiße Flamme des Gasgemisches gehaltenen kalten Körper braunschwarze glänzende Flecken unverbrannten Arsens abgeschieden werden, beruht der Gebrauch des zur Entdeckung kleinster Mengen Arsens dienenden Marsh'schen Apparates.

In Naturalienkabineten, wo die Thierbälge zum Schutze vor Insektenfraß mit Arsenikſalbe bestrichen sind, bemerkt man nicht selten, namentlich wenn die Räume stark von der Sonne beschienen und längere Zeit nicht gelüftet sind, Knoblauchgeruch; derselbe rührt vielleicht von

Arsenwasserstoffgas her. Denkbar ist, daß letzteres sich auch in feuchten Zimmern mit arsenhaltigen grünen Tapeten (der grüne Farbstoff ist arsenigsaures Kupfer) entwickele, und neben den von der Tapete abgelösten, in der Luft suspendirten Staubtheilchen zu den bekannten Vergiftungserscheinungen beitrage, welche das Bewohnen grün tapezirter oder mit solchen Rouleaux versehener Zimmer herbeiführt.

§. 153. Arsen und Schwefel verbinden sich leicht direkt mit einander durch Zusammenschmelzen beider Elemente. Das Zweifach-Schwefelarsen, As S oder $As_2 S_2$, Realgar, auch Sandarach genannt, kommt als Mineral in gelbrothen, durchsichtigen Krystallen von 3,54 spec. Gewicht vor. Künstlich dargestellt durch Zusammenschmelzen der Bestandtheile in den entsprechenden Verhältnissen ist es eine dunkelrothe spröde Masse mit glasartig muschligem Bruche. Es dient als Farbe und in der Feuerwerkerei (2 Realgar, 24 Salpeter und 7 Schwefelblumen sind ein gutes Weißfeuergemisch).

Dreifach-Schwefelarsen $As_2 S_3$, Auripigment, Operment, Rauschgelb, kommt als Mineral vor, schöne goldgelbe Massen von körnig blättrigem Gefüge und 3,4—3,5 spec. Gewicht bildend. Künstlich erhält man es theils durch Zusammenschmelzen der Bestandtheile im richtigen Verhältniß, theils auf nassem Wege durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine mit Salzsäure oder einer andern Säure versetzte Lösung von Arsenigsäure-Anhydrid. Das auf die eine oder andere Weise dargestellte Präparat ist eine schöne gelbe amorphe Masse mit glasigem Bruche resp. ein citrongelbes Pulver, enthält vermöge der Art seiner fabrikmäßigen Bereitung (durch Zusammenschmelzen von Arsenigsäure-Anhydrid mit Schwefel) gewöhnlich viel Arsenigsäure-Anhydrid beigemischt und ist dann weit giftiger als wenn es frei von derselben ist. Beim Erhitzen schmilzt es zu einer bräunlichen Flüssigkeit, welche beim Erkalten wieder mit gelber Farbe erstarrt; stärker erhitzt verflüchtigt es sich und sublimirt. An der Luft erhitzt verbrennt es zu Schwefligsäure- und Arsenigsäure-Anhydrid. Mit Schwefelmetallen verbindet es sich zu Salzen, die den arsenigsauren analog zusammengesetzt sind; es löst sich daher leicht in Schwefelalkalien (Schwefelkalium, Schwefelammonium ꝛc.). Eine Verbindung von Schwefelcalcium mit Schwefelarsen ist in dem mit Wasser angerührten Rhusma, d. i. einem Gemisch von gebranntem Kalk mit Schwefelarsen, enthalten, welches als Enthaarungsmittel (u. a. für Gerbereizwecke) dient. Die hauptsächlichste Verwendung findet das Auripigment als Malerfarbe.

Die übrigen Verbindungen des Arsens sind nicht geeignet, unser Interesse in Anspruch zu nehmen.

Das Chlor.

Zeichen: Cl, Atomgewicht = 35,5.

§. 154. Der Entdecker des Sauerstoffs, Scheele, hat 1774 auch zuerst das Chlor und die hervortretendsten seiner Eigenschaften kennen

gelehrt. Nach der damaligen Phlogistontheorie nannte er es dephlogistisirte Salzsäure, welcher Name und Begriff natürlich mit jener Theorie fiel. Seine Entstehung aus der Salzsäure durch oxydirende Einwirkungen leitete auf die Vorstellung, daß es eine höhere Oxydationsstufe des Radicals der Salzsäure sei, welche, wie vermeintlich alle Säuren, für sauerstoffhaltig galt, nämlich als das Oxyd, oder vielmehr Oxydhydrat, jenes hypothetischen Radicals (des Muriaticums). Nachdem man aber viele vergebliche Versuche gemacht hatte, Sauerstoff sowohl in dem Chlor, wie in der Salzsäure und den vermeintlichen salzsauren Salzen direkt nachzuweisen, trat 1810 H. Davy mit der Ansicht hervor: das Chlor sei ein einfacher Körper, die Salzsäure eine sauerstofffreie Wasserstoffverbindung desselben, und die bis dahin für salzsaure Metalloxyde angesehenen Salze seien Verbindungen von Chlor mit Metall. Zugleich änderte er den bisherigen Namen oxydirte Salzsäure in Chlorium (nach dem die grüngelbe Farbe bezeichnenden griechischen Worte χλωρὸς) um, welche Bezeichnung, 1813 von Gay-Lussac zu Chlor abgekürzt, dem Stoffe sodann verblieb. Nach langem Widerstreben höchster Autoritäten in der Wissenschaft errang sich die Davy'sche Ansicht über die elementare Natur des Chlors erst 1821 den von da an nicht mehr bestrittenen Sieg.

Frei findet sich das Chlor nirgends in der Natur. In seinen Eigenschaften liegt es begründet, daß, wenn es bei irgend welchen Naturvorgängen, z. B. in vulkanischen Herden, sich bildete, es alsbald wieder chemisch gebunden werden würde. Sehr verbreitet sind einzelne Verbindungen desselben, besonders die Natriumverbindung oder das Kochsalz, Na Cl, welches, und nächst ihm Chlormagnesium und Chlorcalcium, einen Bestandtheil des Meerwassers ausmacht. Aus derselben Verbindung besteht das Steinsalz, ein zu mächtigen Lagern entwickeltes Glied verschiedener Gebirgsformationen. Kleinere Mengen Kochsalz und andere Chlorverbindungen sind überall verbreitet, wo sich organische Schöpfung findet, was schon aus dem steten Vorhandensein dieser Stoffe in allen Thieren und Pflanzen hervorgeht.

Wir verschaffen uns Chlor zu unseren chemischen Experimenten und zu technischer Verwendung durch eine Oxydationseinwirkung, welcher wir Salzsäure unterwerfen. Der Erfolg beruht darauf, daß der in der Salzsäure, H Cl, mit Chlor verbundene Wasserstoff durch Oxydation in Wasser verwandelt, und so das Chlor in Freiheit gesetzt wird. Als oxydirendes Agens dient meistens Braunstein, den wir der einfachen Betrachtung halber hier als reines Mangansuperoxyd, $Mn O_2$, ansehen wollen (der gewöhnliche Braunstein enthält stets verschiedene Beimengungen). Der bei der Behandlung von Braunstein mit Salzsäure stattfindende Proceß läßt sich ausdrücken durch die Gleichung:

$$\underset{\text{Mangansuperoxyd}}{Mn O_2} + \underset{\text{Salzsäure}}{4\,H\,Cl} = \underset{\text{Manganchlorür}}{Mn Cl_2} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2 O} + \underset{\text{Chlor.}}{2\,Cl}$$

Man begünstigt die Einwirkung durch Erwärmen, am besten im Wasserbade. Durch Zusatz von Schwefelsäure zu dem Chlorentwickelungsgemische bewirkt man, daß das Chlor aus der ganzen Salzsäure frei

und schwefelsaures Mangan gebildet wird. — Anstatt freie Salzsäure der oxydirenden Einwirkung von Braunstein zu unterwerfen, bedient man sich auch häufig, besonders bei der Darstellung des Chlors im großen zu technischem Behufe, eines Gemisches von Kochsalz, Schwefelsäure und Braunstein. Zu dem Zwecke übergießt man ein Gemenge von 5 Theilen Kochsalz und 5 Theilen Braunstein mit einer erkalteten Mischung von 12 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 6 Theilen Wasser und erwärmt gelinde. Der Proceß hierbei ist folgender:

$$\underset{\text{Braunstein}}{Mn\,O_2} + \underset{\text{Kochsalz}}{2\,Na\,Cl} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{2\,SO_4\,H_2} = \underset{\text{schwefels. Natrium}}{SO_4\,Na_2} + \underset{\text{schwefels. Mangan}}{SO_4\,Mn} + 2\,H_2\,O + 2\,Cl.$$

Das aus dem Gasentwickelungsgefäße, als welches bei Versuchen im kleineren Maßstabe ein hinreichend geräumiger Glaskolben dient, heraustretende Gas leitet man vermittelst des luftdicht eingepaßten Entbindungsrohres entweder unmittelbar in den Auffammlungsapparat, oder läßt es zuvor Zwecks der Reinigung von beigemengtem Salzsäuredampf ꝛc. durch Wasser gehen, welches sich in einer mit Sicherheitsrohr versehenen, dreifach tubulirten Flasche befindet, auch wohl, wenn es trocken sein muß, noch durch ein Chlorcalciumrohr. Die Erwärmung des Kolbens geschieht ebenfalls durch ein Wasserbad. Bedarf es einer langsamen und gleichmäßig andauernden Entwickelung des Chlors, so bedient man sich eines tubulirten Gefäßes, in dessen einem Tubulus das Entbindungsrohr, in dem andern ein Sicherheitstrichter eingepaßt ist; durch letzteren gießt man nach und nach in getheilten kleineren Portionen concentrirte wässerige Salzsäure. — Für die Auffammlung des Chlors im pneumatischen Apparate ist seine nicht unbeträchtliche Löslichkeit in Wasser ein Uebelstand, dem man dadurch möglichst begegnet, daß man entweder statt reinen Wassers eine Salzlösung nimmt, oder das Wasser in der pneumatischen Wanne auf mindestens 30° erwärmt hält, da die Löslichkeit in salzhaltigem oder erwärmtem Wasser eine geringere ist. Ueber Quecksilber läßt sich Chlor nicht auffangen, denn es verbindet sich direkt mit Metallen. Zu manchen Versuchen geschieht die Füllung von Gefäßen, in denen Chlor aufbewahrt werden soll, am zweckmäßigsten so, daß man das Entbindungsrohr auf den Boden des Gefäßes leitet; das aus der Mündung des Rohrs ausströmende Gas verdrängt wegen seines größern specifischen Gewichtes die Luft aus dem Gefäße nach oben, bis dieses ganz mit Chlor gefüllt, und nun mit einem gefetteten Glasstöpsel verschlossen wird. — Bei der Darstellung des Chlors und überhaupt bei allem Experimentiren mit demselben hat man für dichten Schluß aller Theile des Apparates zu sorgen und überhaupt zu veranstalten, daß das Gas vom Experimentator nicht eingeathmet werde.

§. 155. Das Chlor ist ein blaß grünlichgelbes Gas von scharfem durchdringendem Geruch. Sein spec. Gewicht ist = 2,453; 1 Liter wiegt bei 0° und 760^{mm} Barometerstand 3,1734 Gramm. Durch Erkalten auf — 40° oder durch Druck von 4 Atmosphären bei 15° wird es zu einer dunkelgelben in Wasser nur wenig löslichen Flüssigkeit von

1,38 spec. Gewicht verdichtet, welche bei den niedrigsten bis jetzt bekannten Kältegraden nicht erstarrt. Die Löslichkeit des Chlorgases in Wasser ist bei + 8° am größten: 100 Volumina Wasser von dieser Temperatur lösen gegen 300 Vol. Chlor, woraus sich berechnet, daß eine solche concentrirte Lösung dem Gewichte nach 0,95 Procent Chlor enthält. Die Löslichkeit vermindert sich mit steigender Temperatur, so daß bei + 10° 258, bei 15° 236, bei 20° 215, bei 25° 195, bei 30° 175, bei 40° 136, bei 50° nur 109 Raumtheile gelöst werden, bei 100° gar nichts mehr. Unter + 8° bildet sich ein krystallinisches Hydrat des Chlors, welches bedeutend weniger löslich ist als das Gas, so daß bei 0° Wasser nur das $1\frac{1}{2}$fache seines Volums Chlor löst. Die wässerige Lösung (Chlorwasser, aqua chlorata oder aqua oxymuriatica) findet medicinische Anwendung und dient in manchen Fällen als Hülfsmittel der Uebertragung chemischer Wirkungen des Chlors auf andere Stoffe. Dem Lichte ausgesetzt verliert sie allmälig ihre Wirksamkeit, indem das Chlor durch das Licht befähigt wird, Wasser zu zersetzen, mit dessen Wasserstoff es sich verbindet, während das Sauerstoffgas abgeschieden wird — ein Vorgang, der an die Wirkung des Lichtes auf grüne Pflanzentheile erinnert. Dem Lichte ausgesetzt gewesenes Chlorwasser reagirt vermöge der darin befindlichen Chlorwasserstoffsäure sauer; Lackmuspapier wird davon erst geröthet und dann gebleicht, während es von frisch bereitetem Chlorwasser nur gebleicht wird. — Erkaltet Chlorwasser bis gegen 0°, oder kommt Chlor mit Wasser bei einer Temperatur unter + 8° in Berührung (wie es z. B. der Fall ist, wenn man während der kalten Jahreszeit in einem ungeheizten Raume Chlor in der pneumatischen Wanne über Wasser auffängt), so bildet sich das zuvor erwähnte dem Chlorgas ähnlich gefärbte Chlorhydrat, welches die Zusammensetzung $Cl + 5\,H_2O$ zeigt. Dasselbe zersetzt sich an der freien Luft bei gewöhnlicher Temperatur wieder in Chlor und Wasser; unter erhöhtem Drucke verträgt es dagegen Erwärmung bis 35°, ohne sich zu zersetzen. In einem zugeschmolzenen Glasrohre von hinreichend starken Wandungen bis zu dieser Temperatur erwärmt, wird es flüssig und sondert sich in zwei Schichten, von denen die eine eine wässerige Chlorlösung, die andere tropfbar flüssiges, durch seine eigene Spannkraft verdichtetes Chlor ist.

§. 156. Der allgemeine chemische Charakter des Chlors ist derjenige eines Elementes, welches sich nicht nur durch große chemische Verwandtschaft zu vielen andern Elementen, besonders zum Wasserstoff und zu den Metallen, sondern auch zugleich durch Geneigtheit, mit den Metallen und den meisten Metalloïden, ohne Vermittelung erhöhter Temperatur oder die Dazwischenkunft eines dritten Körpers ꝛc. Verbindungen einzugehen, auszeichnet. Die durch den eingeleiteten Proceß der Vereinigung des Chlors mit einem andern Körper hervorgerufene Wärme steigert sich, wenn die Bedingungen rascher Fortsetzung des Processes gegeben sind, bis zur Feuererscheinung, so daß das Chlor ähnlich dem Sauerstoff als Medium und Agens von Verbrennungsprocessen dienen kann. — Da die Verbindungen des Chlors mit den Metallen sich wie Salze verhalten, so rechnet man das Chlor zu den Salzbildnern oder

Halogenen, zu denen von den Elementen außer ihm Brom, Jod und Fluor gehören. Mit diesem Charakter des Chlors und der andern Halogene steht im nächsten Zusammenhange ihre Eigenschaft, mit Wasserstoff in Verbindung Säuren zu bilden.

Zum Sauerstoff hat das Chlor nur geringe Verwandtschaft; beide Elemente verbinden sich nicht direkt, aber in verschiedenen Verhältnissen indirekt mit einander. Die Oxyde des Chlors sind sämmtlich Säuren.

Die Beziehungen des Chlors zum Wasserstoff haben eine wichtige und vielseitige Bedeutung. Sie verbinden sich nur in einem einzigen Verhältniß mit einander, und zwar zu gleichen Raumtheilen beider Gase. Die aus der Vereinigung des Chlors mit dem Wasserstoff resultirende Verbindung, die Chlorwasserstoffsäure oder Salzsäure, H Cl, von der später ausführlicher die Rede sein wird, nimmt im gasförmigen Zustande denselben Raum ein, wie die beiden Bestandtheile im freien. Beide Gase können im Dunkeln beliebig lange mit einander gemengt sein, ohne sich mit einander zu vereinigen. Setzt man aber das Gasgemisch dem direkten Sonnenlichte oder dem chemisch wirksamsten Theile des Spektrums (den violetten Strahlen) aus, so erfolgt die Vereinigung momentan und unter Feuererscheinung. Nach der auf S. 32 mitgetheilten Tabelle ist das calorische Aequivalent des Chlorwasserstoffs = 23783, aus welcher hohen Zahl es leicht begreiflich ist, daß der durch die momentane Vereinigung beider Gase hervorgebrachte hohe Temperaturgrad dem Gasgemische, indem es von den Sonnenstrahlen getroffen wird, eine große explosive Wirkung verleihen müsse. Das Gasgemisch wird daher auch Chlorknallgas genannt. Bunsen und Roscoe bereiteten es als Mittel zur Messung der chemischen Intensität verschiedenen Lichtes auf elektrolytischem Wege, nämlich durch Zersetzung wässeriger Salzsäure von 1,148 spec. Gewicht mittelst eines elektrischen Stromes, bei welchem die in die Flüssigkeit geleiteten Pole aus in Königswasser ausgekochter und in einem Chlorstrome geglühter Kohle bestanden. Mit Abschwächung des Lichtes, von welchem das Chlorknallgas getroffen wird, vermindert sich die Geschwindigkeit der Vereinigung beider Gase; daher steht das diffuse Tageslicht, nach Maßgabe seiner verminderten Intensität, dem direkten Sonnenlichte bedeutend nach. Auch Licht aus irdischen Quellen bewirkt die allmälige Vereinigung der beiden Gase durch photochemische Induction. Diese tritt bei allen Lichteinwirkungen, mag es nun diffuses Tageslicht oder künstliches Licht sein, nicht im ersten Momente der Bestrahlung, sondern je nach verminderter Lichtstärke verzögert ein, und erreicht allmälig ein Maximum; bei Aufhebung der Lichteinwirkung hört sie zwar nicht augenblicklich auf, nimmt aber schneller ab, als sie von Beginn der Lichteinwirkung an zunahm. Durch Beimischung sehr geringer Mengen anderer Gase zu dem Chlorknallgase wird die photochemische Induction in bedeutendem Grade geschwächt, z. B. durch Beimischung von 1,3 Procent Sauerstoff geht das Maximum derjenigen des normalen Gasgemenges von 100 auf 2,7 herab, durch 0,5 Proc. Sauerstoff auf 9,7, durch 1 Proc. Chlor auf 60,2, durch 0,3 Proc. Wasserstoff auf 37,8. Ebenso wirkt die Beimengung von

nicht inducirtem Chlorknallgas zu bereits inducirtem deprimirend auf die schon eingeleitete Induction. Unter den Versuchsresultaten von Bunsen und Roscoe verdient noch besonders erwähnt zu werden, daß die inducirende Wirkung der Bestrahlung nicht etwa darin besteht, jedes der beiden Gase, Chlor und Wasserstoff, für sich in einen allotropischen verbindungsfähigeren (tithonisirten) Zustand überzuführen. Werden die isolirten Gase der Bestrahlung ausgesetzt und erst dann im Dunkeln gemengt, so findet keine Inductionswirkung statt; diese kann daher nur auf einem Einflusse beruhen, welcher sich auf die in Thätigkeit begriffene Anziehung chemisch wirkender Moleküle erstreckt.

Eine dem Chlorknallgase genäherte Flamme, das Hindurchschlagen des elektrischen Funkens, das Einbringen von Platinschwamm und anderer feinvertheilter Metalle leiten die beschleunigte Vereinigung der beiden Gase ein, welche mit Feuererscheinung und Detonation verbunden ist.

Die große Verwandtschaftskraft des Chlors zum Wasserstoff zeigt sich ganz besonders in seiner Einwirkung auf dessen Verbindungen, und auch hierbei kommt die photochemische Induction als ein die Wirkung erhöhter Temperatur ersetzendes oder sogar weit übertreffendes Agens der Steigerung der Affinität zur Geltung, wovon die bereits oben erwähnte Zersetzung des Chlorwassers unter Einfluß des Lichtes ein Beispiel ist. Manche Zersetzungen von Wasserstoffverbindungen durch Chlor finden zwar schon im Dunkeln statt, das Licht wirkt aber auch hierbei mindestens beschleunigend, und in vielen Fällen ist der Erfolg ein weitgreifenderer als ohne die Mitwirkung des Lichtes. — Bei Gegenwart von Wasser wird das Chlor häufig zu einem kräftigen Oxydationsmittel, indem es sich mit dem Wasserstoff des Wassers verbindet und dem Sauerstoff durch dessen status nascendi gesteigerte Veranlassung zu chemischem Angriff auf die daneben vorhandenen oxydirbaren Substanzen giebt. — Da die organischen Stoffe Wasserstoffverbindungen sind, so wirkt das Chlor im allgemeinen stark zersetzend auf dieselben. Nur mit denjenigen organischen Verbindungen, in denen die Werthigkeiten der einzelnen Elemente nicht vollständig gesättigt sind, verbindet es sich direkt. Der einfachste Fall zersetzender Einwirkung von Chlor auf organische Stoffe ist der, daß es der Verbindung Wasserstoffatome entzieht; je nachdem die hierdurch gebildete Chlorwasserstoffsäure einen unzersetzten Theil der Verbindung für sich in chemischen Angriff nimmt oder ohne weitere Einwirkung bleibt, wird das Resultat verschieden sein. Sehr gewöhnlich beschränkt sich die Wirkung des Chlors nicht darauf, Wasserstoffatome aus der Verbindung abzuscheiden, sondern es tritt in entsprechender Atomenzahl an die Stelle des hinweggenommenen Wasserstoffs. Die durch eine solche Substitution entstandene chlorhaltige Verbindung, wenn auch von demselben Zusammensetzungstypus und sonstiger Aehnlichkeit des chemischen Charakters mit der ursprünglichen organischen Substanz, ist von dieser doch häufig in den äußerlich hervortretenden physikalischen Eigenschaften und in dem physiologischen Charakter, besonders in der Farbe und dem Geruch verschieden. Dies erinnert uns an die ausgezeichneten Wirkungen des Chlors als Bleich- und Desin-

fectionsmittel, wodurch es eine so allgemeine und hohe technische Bedeutung erlangt hat. Seine Verwendung zu diesem Zwecke geschieht theils, indem man das Gas direkt oder in wässeriger Lösung auf die zu afficirenden Stoffe einwirken läßt; theils und zwar am häufigsten benutzt man gewisse, leichter aufzubewahrende und zu handhabende Verbindungen desselben, namentlich die unterchlorigsauren Salze. An dem Schwefelwasserstoff haben wir ein Beispiel einer durch Chlor leicht zersetzbaren, stark riechenden Wasserstoffverbindung; mit der Zersetzung dieses Gases durch Chlor ist auch der Geruch getilgt, und daher erklärlich, daß Räume, in denen die Luft durch Gegenwart von Schwefelwasserstoff, mag dieser nun Fäulnißprodukt oder aus unorganischen Verbindungen entwickelt sein, verpestet ist, durch Chlorräucherung rasch und sicher desinficirt werden. Dieselbe Betrachtung findet auch auf andere übelriechende wasserstoffhaltige Gase, welche sich bei Fäulnißprocessen aus dem, besonders kranken, menschlichen und thierischen Organismus ꝛc. entwickeln, ferner auf miasmatische Gasgemische und auf Ansteckungsstoffe Anwendung. — Ein brennendes Wachslicht in Chlorgas getaucht, fährt darin fort zu brennen, aber mit mattleuchtender blakender Flamme; die Rußabscheidung, welche man hierbei bemerkt, erklärt sich daraus, daß das Chlor sich hauptsächlich mit dem Wasserstoff der vom Docht aufsteigenden Wachsdämpfe verbindet.

Verbindungen des Chlors.

§. 157. Das Chlor ist in allen seinen Verbindungen einwerthig. Wirkt daher Chlor substituirend auf organische Verbindungen, so tritt stets ein Chloratom an Stelle eines Wasserstoffatomes; macht es dagegen Sauerstoff aus seinen Verbindungen frei, so ersetzen zwei Chloratome ein Sauerstoffatom. Lassen wir den wichtigeren Verbindungen des Chlors mit Wasserstoff und Sauerstoff eine kurze Besprechung derjenigen mit den übrigen bisher abgehandelten Metalloïden vorangehen.

Chlor und Stickstoff verbinden sich nicht direkt miteinander. Der wegen der geringen Verwandtschaft beider Elemente zu einander sehr wenig beständige, daher durch die geringsten Veranlassungen zersetzbare Chlorstickstoff, NCl_3, bildet sich, wenn man Chlorgas in eine auf 30° erwärmte wässerige Lösung von Salmiak, NH_4Cl, leitet, auch scheidet sich derselbe bei der elektrolytischen Zersetzung einer Salmiaklösung am positiven Pole ab. Der Chlorstickstoff ist eine orangegelbe, scharf riechende Flüssigkeit von 1,653 spec. Gewicht, in Wasser unlöslich, läßt sich durch vorsichtiges Erwärmen auf + 70° destilliren, explodirt aber bei 96° mit heftigster Detonationswirkung; die Zersetzung wird schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Berührung mit einem fetten oder ätherischen Oele, Kautschuk, Phosphor, Arsen und manchen anderen leicht oxydirbaren Körpern bewirkt.

Mit Kohlenstoff verbindet das Chlor sich in verschiedenen Verhältnissen; alle diese Verbindungen sind anzusehen als Kohlenwasserstoffe, in

denen der Wasserstoff durch Chlor substituirt ist, weshalb ihre Betrachtung in die organische Chemie gehört.

Chlorbor oder Borchlorid, BCl_3, die der Borsäure in der Zusammensetzung und dem chemischen Charakter entsprechende Chlorverbindung des Bors, erhält man durch Erhitzen eines innigen Gemenges von Borsäure und Kohle in einem Strome trocknen Chlorgases. Die farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von 1,35 spec. Gewicht raucht an der Luft stark und zersetzt sich mit Wasser sofort in Borsäure und Salzsäure; sie siedet bei + 18°; der Dampf hat ein spec. Gew. von 4,035.

Siliciumchlorid, $SiCl_4$, bildet sich durch Verbrennen von Silicium in Chlorgas. Leichter erhält man es durch Hinüberleiten trocknen Chlorgases durch ein in einem stark glühenden Porzellanrohre befindliches inniges Gemenge von Kohle mit Kieselerde: die Dämpfe werden in einer mittelst eines Gemisches von Eis und Kochsalz abgekühlten Vorlage verdichtet, die condensirte Flüssigkeit durch Schütteln mit Quecksilber von Chlor befreit und dann unter Abschluß feuchter Luft rectificirt. Das Siliciumchlorid ist eine farblose, leicht bewegliche, bei + 57° siedende, an der Luft dicke Nebel bildende Flüssigkeit von 1,52 spec. Gewicht; es zersetzt sich mit Wasser sogleich in Kieselsäure und Salzsäure. Wird Silicium in trockenem Salzsäuregas erhitzt, so bildet sich neben dieser Verbindung das Siliciumchloroform, $SiHCl_3$, eine farblose Flüssigkeit von 1,6 spec. Gew. Der mit Luft gemengte Dampf desselben ist sehr leicht entzündlich und giebt daher mit Sauerstoff ein explosives, durch den elektrischen Funken entzündliches Gemisch; mit Wasser zersetzt es sich unter Entwickelung von Wasserstoff.

§. 158. Chlor und Schwefel verbinden sich direct mit einander, und zwar mit einer Wärmeentwickelung, welche sich leicht bis zur Feuererscheinung steigert. Die durch Hinüberleiten von trockenem Chlorgas über Schwefel, wobei dieser im Ueberschuß ist, gebildeten Dämpfe (Schwefelchlorür S_2Cl_2) verdichten sich in der abgekühlten Vorlage zu einer rothgelben, öligen, an der Luft rauchenden Flüssigkeit von 1,68 spec. Gewicht; das Schwefelchlorür siedet bei 139° und läßt sich unzersetzt destilliren; der Geruch ist eigenthümlich unangenehm erstickend. Das Schwefelchlorür löst große Mengen von Schwefel, bei gewöhnlicher Temperatur an 67 Procent, noch mehr in der Wärme, auf. Mit Schwefelkohlenstoff mischt es sich in allen Verhältnissen; ein solches Gemisch, $2\frac{1}{2}$ Procent Schwefelchlorür enthaltend, findet ausgezeichnete Anwendung zum Vulkanisiren des Kautschuks. In Wasser sinkt das Schwefelchlorür unter, zersetzt sich aber alsbald damit; die Zersetzungsprodukte sind Salzsäure, Schwefel und Schwefligsäure-Anhydrid.

Durch fortgesetzte Einwirkung von trockenem Chlor auf Schwefelchlorür nimmt dieses allmälig noch so viel Chlor auf, als in der Verbindung schon enthalten war; es wird zu Schwefelchlorid, SCl_2 (Einfach-Chlorschwefel). Dasselbe ist dunkelgranatroth, von penetrantem Geruch, 1,625 spec. Gewicht, raucht stark an der Luft, dunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur, noch mehr beim Erwärmen und unter Einwirkung des Lichtes, Chlor ab, so daß es schwer hält, den Siedepunkt

der Verbindung, welcher zwischen 50° und 64° liegt, zu bestimmen. Mit Wasser giebt es dieselben Zersetzungsprodukte wie Schwefelchlorür. Durch Einwirkung von trockenem Ammoniak auf Schwefelchlorid entsteht Schwefelstickstoff.

Ein Schwefeltetrachlorid, SCl_4, ist im isolirten Zustande nicht bekannt, sondern nur in Verbindung mit andern Chloriden.

§. 159. Chlor und Phosphor. Leitet man trockenes Chlorgas zu Phosphor (etwa in einer tubulirten Retorte, durch deren Tubulus das Chlorentbindungsrohr eingeführt ist), so bemerkt man sogleich eine lebhafte Einwirkung: unter Verbrennungserscheinungen verbinden sich beide Elemente mit einander zu Phosphorchlorür, PCl_3, welches sich in der Vorlage zu einer farblosen, leicht beweglichen, scharf riechenden Flüssigkeit von 1,616 spec. Gewicht verdichtet, welche bei 78° siedet und an der Luft weiße Nebel bildet, die sich mit dem Wassergase der Luft ebenso wie mit flüssigem Wasser in Berührung in Salzsäure und phosphorige Säure zersetzt. Phosphor löst sich reichlich darin auf. Mit Phosphorwasserstoff giebt es Salzsäure und Phosphor, welcher in diesem feinvertheilten Zustande große Neigung hat, am Lichte zu amorphem Phosphor zu werden. Mit Schwefelwasserstoff giebt es Salzsäure und Schwefelphosphor.

Phosphorchlorid, PCl_5, erhält man, indem man auf das in einem abgekühlten Glaskolben befindliche Chlorür so lange Chlor einwirken läßt, als dieses noch absorbirt wird, oder noch leichter, indem man zu einer Auflösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff Chlorgas leitet, bis die Einwirkung vollendet ist; das sich bildende Phosphorchlorid scheidet sich am Boden des Gefäßes ab und wird nach dem Abgießen der darüberstehenden Flüssigkeit (dieselbe wird zur Darstellung fernerer Portionen benutzt) von dem adhärirenden Schwefelkohlenstoff durch schwaches Erwärmen und darüber geleitete trockene Luft befreit. Das Entbindungsrohr, welches das Chlor in das Phosphorchlorür einführt, muß, da die Mündung durch die sich bildenden Krystalle leicht verstopft wird, eine möglichst weite Mündung haben, diese auch öfter gereinigt werden. Das Phosphorchlorid ist eine weiße krystallinische Masse, welche beim Erwärmen auf 100° sublimirt ohne zu schmelzen, unter erhöhtem Druck bei ungefähr 148° schmilzt und dann bei etwas noch mehr gesteigerter Temperatur siedet. An feuchter Luft bildet es weiße Nebel; mit wenig Wasser zersetzt es sich in Salzsäure und Phosphoroxychlorid, mit mehr Wasser in Salzsäure und Phosphorsäure. — Wegen seiner großen Neigung, sich mit Wasser zu zersetzen, findet das Phosphorchlorid viele Anwendung in der organischen Chemie zur Eliminirung von Wassermolekülen aus organischen Verbindungen.

Phosphoroxychlorid, PCl_3O, anzusehen als Phosphorchlorid, worin 2 Chloratome durch Sauerstoff vertreten sind, entsteht aus Phosphorchlorid durch beschränkte Einwirkung von Wasser, sowie bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf die meisten Säuren. Es ist eine farblose, das Licht stark brechende, bei 110° siedende Flüssigkeit von stechendem Geruch und 1,7 spec. Gewicht, zersetzt sich mit Wasser in

Phosphorsäure und Salzsäure und wirkt dadurch auf organische Körper ähnlich wie Phosphorchlorid.

Phosphorsulfochlorid, PCl_3S, der Zusammensetzung nach Phosphoroxychlorid, worin der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist, bildet sich durch Einwirkung von trockenem Schwefelwasserstoff auf Phosphorchlorid. Es stellt eine farblose, ölige Flüssigkeit dar von 1,636 spec. Gewicht; siedet bei 124°; zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser in Salzsäure, Phosphorsäure und Schwefelwasserstoff.

§. 160. Die Oxyde des Chlors. Beim Sauerstoff haben wir bereits als Material zu dessen Darstellung das Kaliumsalz der Chlorsäure, ClO_3K, und das bei dieser Darstellung als intermediäres Zersetzungsprodukt desselben auftretende überchlorsaure Kalium, ClO_4K, kennen gelernt. Als Hülfsmittel für umfangreiche technische Verwendung allgemein bekannt ist der Chlorkalk, in welchem als wirksamster Bestandtheil die niedrigste bekannte Oxydationsstufe des Chlors, die unterchlorige Säure, ClOH, enthalten ist. Außerdem kennen wir noch eine chlorige Säure, eine Unterchlorsäure und eine Ueberchlorsäure.

Keine dieser Verbindungen kommt in der Natur vor. Ihre Darstellung geht von der Bildung des unterchlorigsauren Calciums oder Kaliums aus. Die erste Kenntniß dieser Verhältnisse verdanken wir Berthollet, welcher 1785 die Einwirkung des Chlors auf Alkalien untersuchte, bald darauf (1786) das chlorsaure Kalium entdeckte und zwei Jahre später auch bemerkte, daß die Gemische, welche sich bei der Vereinigung des Chlors mit Alkalien unter gewissen Umständen bilden, dem Chlor ähnliche, namentlich bleichende Eigenschaften zeigen. Schon 1789 benutzte man zu Javelles, statt des früher von Berthollet empfohlenen freien Chlors, die durch Hineinleiten von Chlor in Pottaschenlauge sich bildende Lösung als Bleichflüssigkeit (daher die noch jetzt für solche Flüssigkeiten übliche Bezeichnung javellische Lauge). Die Anwendung des Kalks, um durch Absorption von Chlor ein wohlfeileres und schon wegen seiner festen Form besser als Handelswaare geeignetes Bleichpräparat, den Chlorkalk, darzustellen, geschah zuerst in England von Tennant 1798. Daß der wirksame Bestandtheil in diesen Präparaten ein Oxyd des Chlors sei, hatte man schon längst erkannt, als 1834 Balard nachwies, daß der Chlorkalk in der Hauptsache aus Chlorcalcium und dem Calciumsalze der nach der Formel ClOH zusammengesetzten, von ihm unterchlorige Säure benannten Säure bestehe.

Die unterchlorige Säure, ClOH, wie oben erwähnt der wirksame Bestandtheil des Chlorkalks und der als Bleichflüssigkeiten dienenden, Kali resp. Natron enthaltenden Lösungen, erhält man in wässeriger Lösung, wenn man Chlorgas auf Quecksilberoxyd, welches aus einem Quecksilberoxydsalz durch Alkalilauge gefällt ist, bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasser einwirken läßt, oder wenn man Chlor in eine Lösung von kohlensaurem Natrium oder in Wasser leitet, welches frisch gefälltes kohlensaures Calcium suspendirt enthält, und dann vorsichtig abdestillirt. Man erhält so eine im verdünnten Zustande farblose, im concentrirten gelbe Flüssigkeit, welche sich im Dunkeln langsam, am Lichte schnell in Wasser, Chlor

und Chlorsäure zersetzt. Das Unterchlorigsäure-Anhydrid entsteht, wenn man über gefälltes und kurze Zeit auf 300—400° erhitztes Quecksilberoxyd in einer langen, gut abgekühlten Röhre trockenes Chlorgas leitet und die Dämpfe in einer gut gekühlten Vorlage verdichtet. Es bildet eine rothbraune, sehr unbeständige Flüssigkeit, die bei 21° siedet. Der gelbe Dampf zersetzt sich bei gelindem Erwärmen sowie in Berührung mit Kohle unter Explosion. In Wasser löst es sich unter Bildung von unterchloriger Säure. Das Anhydrid sowohl wie die wässerige Lösung der Säure üben stark oxydirende oder dem Chlor ähnliche Wirkungen aus. Die Erfolge sind bei verschiedenen Stoffen verschieden, je nachdem sich die Säure in Lösung oder an eine starke Basis gebunden resp. in alkalischer Lösung befindet. Vermöge der geringen Affinität der unterchlorigen Säure zu Basen dunsten ihre Salze an der Luft, durch den Geruch und die chemischen Wirkungen bemerkbar, Säure ab, indem sie schon durch die atmosphärische Kohlensäure zersetzt werden. Das Bleichvermögen der unterchlorigen Säure wird bei der Werthschätzung der sie enthaltenden Präparate nach dem Gehalte derselben an sogenanntem wirksamem Chlor bemessen, für dieses aber der mit dem Chlor verbundene Sauerstoff gleichwerthig dem Chlor gerechnet. — Unterchlorige Säure kann aus ihren Salzen nur durch solche Säuren, z. B. Kohlensäure, Salpetersäure, frei gemacht werden, welche von ihr nicht sofort chemisch afficirt werden; dies geschieht u. a. mit der Chlorwasserstoffsäure, deren Wasserstoff sich mit der Hydroxylgruppe der unterchlorigen Säure zu Wasser verbindet, so daß aus beiden Säuren das freie Chlor resultirt. Die überhaupt bis jetzt bekannten wenigen unterchlorigsauren Salze, nämlich das Kalium-, Natrium- und Calciumsalz, zersetzen sich beim Erhitzen, selbst in wässeriger Lösung, so daß Chlormetall und chlorsaures Salz entsteht.

§. 161. Die chlorige Säure, $Cl O_2 H$, ist im freien Zustande nicht bekannt. Ihr Anhydrid, $Cl_2 O_3$, entsteht durch partielle Reduction der Chlorsäure, indem auf ein Salz der letzteren Salpetersäure gemeinschaftlich mit gewissen zur Oxydation disponirten Körpern, z. B. arseniger Säure oder Weinsäure, zusammenwirkt. Das Anhydrid ist ein grüngelbes Gas von 2,646 spec. Gewicht und kann durch Abkühlung auf — 18° zu einer rothbraunen leicht beweglichen Flüssigkeit von 1,3298 spec. Gewicht verdichtet werden, welche zwischen 0° und + 8° siedet. Die wässerige Lösung ist intensiv gelb gefärbt und wirkt wie das Gas stark bleichend. Durch Erwärmung kann das Anhydrid leicht zu einer mit heftiger Detonation verbundenen Zersetzung veranlaßt werden.

Die Unterchlorsäure, $Cl_2 O_4$, bildet sich durch Einwirkung von Schwefelsäure auf ein chlorsaures Salz, indem die durch die Schwefelsäure frei gemachte Chlorsäure sich sofort in Unterchlorsäure und Ueberchlorsäure zersetzt, wobei erstere gasförmig entweicht, wenn die Temperatur des Gemisches über 20°, d. i. den Siedepunkt der unterhalb dieser Temperatur flüssigen, tiefroth gefärbten Säure steigt. In Gasform ist sie den Chlor ähnlich gefärbt, von 2,315 spec. Gewicht, in Wasser etwas löslicher als die chlorige Säure. Ebenso wie durch Temperaturerhöhung,

welche, wenn bei der Darstellung nicht die größte Vorsicht beobachtet wird, den Experimentator durch Explosion in Gefahr bringt, zersetzt sich die Unterchlorsäure auch durch Einwirkung des Sonnenlichts, desgleichen durch Berührung mit Phosphor, Schwefel, Zucker und anderen organischen Stoffen; indem sie dieselben lebhaft oxydirt, kann sie ihre Entflammung veranlassen. Es beruhte hierauf die Leistung der noch vor einigen Decennien allgemein gebräuchlichen Zündhölzer, an deren einem Ende ein Gemisch von chlorsaurem Kalium, Schwefel und Gummi applicirt war, und welche sich entzündeten, wenn dieses Ende auf eine mit Schwefelsäure befeuchtete Asbestmasse aufgestoßen wurde.

Die Chlorsäure, ClO_3H, erhält man in wässeriger Lösung durch Zersetzung des Baryumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure oder des Kaliumsalzes mit Kieselfluorwasserstofffäure. Die Lösung im Vacuum über Schwefelsäure abgedampft, giebt die concentrirteste Lösung als ölige, farb- und geruchlose Flüssigkeit von 1,282 spec. Gewicht; dieselbe zersetzt sich beim Erwärmen über 40°, so daß Chlor, Sauerstoff und Ueberchlorsäure auftreten. Die Chlorsäure wirkt auf andere Stoffe als höchst kräftiges Oxydationsmittel, Lackmuspapier wird davon zuerst geröthet, dann gebleicht und entzündet sich zuweilen beim Trocknen. Die Salze sind in Wasser löslich; für das Verhalten derselben beim Erhitzen bietet das chlorsaure Kalium ein uns schon hinreichend bekanntes Beispiel; im Gemenge mit brennbaren Substanzen erhitzt, geben sie glänzende Feuererscheinungen, auch wohl heftige Detonation, letztere wird schon durch Schlag und Reiben eines solchen Gemisches herbeigeführt.

Die Ueberchlorsäure, ClO_4H, ist die bei weitem beständigste unter den Oxydationsstufen des Chlors, woher es sich auch erklärt, daß sie sich nicht selten unter den Zersetzungsprodukten der übrigen befindet. Man erhält sie aus dem überchlorsauren Kalium, indem man dieses mit 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure übergießt und vorsichtig destillirt, bis die übergehenden Tropfen nicht mehr erstarren. Das krystallinische Destillat wird durch Rectificiren von der noch anhaftenden Schwefelsäure befreit. Man erhält so eine farb- und geruchlose, stark ätzende Flüssigkeit von 1,782 spec. Gewicht, welche an der Luft raucht und begierig Feuchtigkeit anzieht. Die sehr beständige wässerige Lösung wirkt nicht bleichend, giebt auch an die meisten sonst leicht oxydirbaren Körper keinen Sauerstoff ab, Papier aber entzündet sich im Dampfe der siedenden Säure. Im wasserfreien Zustande zersetzt sie sich sogar im Dunkeln schon nach kurzer Zeit unter heftiger Explosion.

Die Chlorwasserstofffäure (Salzsäure).

ClH.

§. 162. Das Chlor sowie die ihm verwandten Elemente Brom, Jod und Fluor bilden in Verbindung mit Wasserstoff Säuren, sogenannte Wasserstofffäuren, die sich von den bisher betrachteten Säuren

(Sauerstoffsäuren) durch das Fehlen von Sauerstoff unterscheiden, sich aber im Uebrigen ganz wie diese verhalten, also auch in der Weise Salze bilden, daß sie ihren Wasserstoff gegen eine äquivalente Menge eines Metalles austauschen. Diese Salze sind daher Verbindungen von Chlor, Brom ꝛc. mit Metallen und werden als Chlorüre und Chloride, Bromüre und Bromide ꝛc. bezeichnet.

Das Vorkommen der Chlorwasserstoffsäure beschränkt sich hauptsächlich auf ihre Anwesenheit unter den Exhalationen der Vulkane; die Atmosphäre und die wässerigen Niederschläge in der Nähe solcher Bildungsherde können daher Spuren von Salzsäure enthalten. Auch bei technischen Processen, namentlich der Fabrikation von schwefelsaurem Natrium aus Kochsalz, wird die Luft in der Nähe der Fabrikanlagen, und zwar in einem die Vegetation eines weiteren Bezirks bedrohenden Grade, mit Salzsäuregas verunreinigt. Zu den in dieser Beziehung zu erwähnenden Bildungsweisen der Salzsäure gehört auch die auf der Verbrennung von Kochsalz und anderen Chlorverbindungen enthaltendem Torf (aus Mooren auf salzquelligem Grunde) beruhende. — In lebenden Körpern kann Salzsäure dadurch gebildet und demgemäß zu den Bestandtheilen der betreffenden organischen Flüssigkeiten gerechnet werden, daß Chlorverbindungen und freie organische Säuren neben einander vorhanden sind und letztere auf erstere einwirken. Der Magensaft enthält 0,02 bis 0,2 Procent freie Salzsäure, das Speicheldrüsensecret von Dolium galea 0,4 Procent.

Salzsäure bildet sich zunächst durch directes Zusammentreten der beiden Elementarbestandtheile unter den beim Chlor ausführlich besprochenen Bedingungen; ferner bei der zersetzenden Einwirkung von Chlor auf Wasserstoffverbindungen, unter denen selbst das Wasser diese Zersetzung erfährt, wenn die Affinität des Chlors zum Wasserstoff durch das Sonnenlicht gesteigert wird. Wir haben uns ferner der Zersetzung verschiedener Chlorverbindungen, namentlich mit Phosphor, Schwefel ꝛc., beim Zusammentreten derselben mit Wasser als eines Vorganges zu erinnern, wobei sich gleichfalls Chlorwasserstoffsäure bildet. Manche in wässeriger Lösung bestehende Chlormetalle setzen sich bei erhöhter Temperatur mit Wasser zu Salzsäure und Metalloxyd um; beim Chlormagnesium bedarf es des bloßen Abdampfens der Auflösung, um diese Zersetzung wenigstens partiell zu veranlassen, so daß also mit den Wasserdämpfen Chlorwasserstoffsäure entweicht, und in der rückständigen Flüssigkeit Magnesia abgeschieden wird. Chlorcalcium fängt noch unterhalb der Temperatur, welche zum vollständigen Entwässern des Hydrates erforderlich ist, an, durch das entweichende Wasser afficirt zu werden; noch mehr ist dies der Fall, wenn man Wasserdämpfe auf das stärker erhitzte und zur Vergrößerung der Oberfläche mit überschüssigem Sand gemengte Chlorcalcium wirken läßt. Aehnlich verhält sich Eisenchlorid; dies verwandelt sich schon beim Verdampfen der Lösung unter Salzsäureverlust in ein rothbraunes Pulver; läßt man den Dampf desselben gemeinschaftlich mit Wasserdampf durch ein glühendes Rohr hindurchgehen, so setzt sich krystallisirtes Eisenoxyd ab und Salzsäure entweicht. Wässeriges

Chloraluminium kann nicht entwässert werden; beim Erhitzen des Abdampfungsrückstandes der Lösung verflüchtigt sich Salzsäure und Thonerde bleibt zurück. Die Verbindungen des Chlors mit Kalium und Natrium zeigen sich der Einwirkung des Wassers gegenüber so beständig, daß sie mit Wasserdampf zusammen geglüht werden können, ohne Zersetzung zu erleiden; concurrirt aber neben dem Wasser eine starke Säure, so findet eine Umsetzung statt, indem das betreffende Metall mit der Säure ein Salz bildet und der dadurch frei werdende Wasserstoff sich mit dem Chlor zu Salzsäure vereinigt. Hierauf beruht das gleich nachher näher zu beschreibende gewöhnliche Verfahren der Darstellung von Salzsäure; man nannte diese so, weil man ihre Bildung beim Zusammenbringen von Schwefelsäure mit Kochsalz, Na Cl, dem im gewöhnlichen Leben „Salz" genannten Körper, beobachtete. In ähnlicher Weise bilden sich, wenn Kochsalz- und Wasserdämpfe bei starker Glühhitze mit Kieselsäure zusammentreffen, Salzsäure und kieselsaures Natrium.

Bei der Darstellung der Chlorwasserstoffsäure beabsichtigt man nur in seltenen Fällen von der gasförmigen wasserfreien Salzsäure als solcher Gebrauch zu machen; für den Experimentator und für gewerbliche Zwecke vorzugsweise nutzbar ist die wässerige Lösung der Säure, deren Gewinnung einfach auf der Absorption von Salzsäuregas durch Wasser beruht, so daß also doch jenes zunächst entwickelt werden muß. Zum Zwecke der Darstellung übergießt man 10 Theile Kochsalz mit einem erkalteten Gemische von 18 Theilen englischer Schwefelsäure und 3 Theilen Wasser und erwärmt gelinde. Der dabei stattfindende Vorgang ist folgender:

$$\underset{\text{Kochsalz}}{2\,NaCl} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{SO_4H_2} = \underset{\text{Salzsäure}}{2\,HCl} + \underset{\text{schwefelsaures Natrium}}{SO_4Na_2}$$

Soll das Salzsäuregas trocken zur Verwendung kommen, so leitet man es entweder durch Schwefelsäure oder über trockenes Chlorcalcium. Die unter den Eigenschaften der Salzsäure näher anzugebende reichliche Löslichkeit des Chlorwasserstoffsäuregases in Wasser wird benutzt zur Darstellung einer solchen wässerigen Lösung, und diese ist die gewöhnliche wässerige Salzsäure. Da dieselbe ein größeres spec. Gewicht hat als Wasser, so genügt es, das Entbindungsrohr des Gasentwickelungsapparates nur wenig unter das Niveau des absorbirenden Wassers herabgehen zu lassen. Letzteres muß wegen der durch die Absorption verursachten Wärmeentwickelung, welche auf 1 Gramm Salzsäuregas 449,6 Wärmeeinheiten beträgt, entsprechend abgekühlt werden. — Die fabrikmäßige Darstellung des schwefelsauren Natriums im Großen (behufs der Gewinnung des Materials zur Sodafabrikation) aus Kochsalz mit Schwefelsäure liefert, wenn man das entweichende Gas in vorgelegten Flaschen auffängt, eine unreine wässerige Salzsäure (die Salzsäure des Handels), als Nebenprodukt; oder diese ist das nächste Ziel des technischen Processes und das schwefelsaure Natrium wird als weiter verwendbares Nebenprodukt angesehen. Es dienen hierzu gußeiserne Cylinder von etwa 5 Fuß Länge und $^1/_2$ Fuß Durchmesser, an beiden Enden mit eingefügten gußeisernen Scheiben verschließbar, von denen die eine mit einem Einguß-

rohr, die andere mit einem Rohre zur Ableitung der Salzsäuredämpfe versehen ist. Die innere Fläche der Cylinder wird zum Schutze des Eisens gegen die sauren Dämpfe mit Thon ausgestrichen. In jeden Cylinder kommen 80 Kgr. Kochsalz, und nachdem er durch Einsatz und Verkittung des vorderen Deckels verschlossen ist, gießt man durch das an diesem befindliche Ansatzrohr 67 Kgr. Schwefelsäure von 1,79 spec. Gew. ein. Die Erhitzung mehrerer Cylinder geschieht durch eine gemeinschaftliche Feuerung. Aus dem Ansatzrohre des Deckels an der hinteren Seite gehen die Säuredämpfe durch irdene oder gläserne Röhren in ein System irdener, mit 2 Tubulis versehener und durch dieselben unter einander verbundener, zur Hälfte mit Wasser gefüllter Flaschen, welche hinreichend abgekühlt werden. Aus 100 Gewichtstheilen Kochsalz erhält man 130 Theile Salzsäure von 1,16 bis 1,19 spec. Gewicht. Die Verunreinigungen dieser rohen Salzsäure, auf welche man für verschiedene Verwendungen Bedacht nehmen muß, sind: Schwefelsäure, Schwefligsäure-Anhydrid, Chlor, Eisenchlorid, Natronsalz, Chlorarsen; ferner organische Substanzen, auch Spuren von Brom und Jod. Eine reine Salzsäure wird aus der rohen erhalten, indem man letztere auf das spec. Gewicht 1,13 mit Wasser verdünnt, etwas Schwefeleisen hineinwirft und nachdem sich dasselbe gelöst hat, destillirt.

§. 163. Eigenschaften der Salzsäure. Im wasserfreien Zustande ist die Salzsäure ein farbloses, vermöge seiner heftigen Einwirkung auf die Athmungsorgane irrespirables Gas, welches an die Luft tretend, durch Verdichtung des atmosphärischen Wasserdampfes weiße Nebel bildet. Das spec. Gewicht 1,26 berechnet sich aus dem uns bereits vom Chlor her bekannten Verhältniß, wonach sich gleiche Raumtheile Chlor und Wasserstoff ohne Condensation zu Salzsäuregas verbinden: die genannte Zahl ist die Summe von dem halben spec. Gew. des Chlorgases und des Wasserstoffgases. 1000 Kubikcentimeter Salzsäuregas wiegen bei 0° und dem mittleren Barometerstande 1,63 Gramm. Durch einen Druck von 40 Atmosphären bei + 10° läßt sich das Gas zu einer farblosen Flüssigkeit verdichten, deren spec. Gewicht viel größer ist als dasjenige des Wassers.

Vom Wasser wird das Salzsäuregas sehr reichlich absorbirt: bei 0° nimmt Wasser das 500fache, bei gewöhnlicher Temperatur das 450fache seines Volumens von dem Gase auf. Die Absorption ist mit Vergrößerung des specifischen Gewichts und mit einer für jedes Gramm wasserfreier Salzsäure 449,6 Wärmeeinheiten betragenden Wärmeentwickelung verbunden. Die Auflöslichkeit des Salzsäuregases in Wasser steigert sich nur in beschränktem Grade mit dem dabei wirkenden Drucke. Ein Theil des in wässeriger Lösung von 0° enthaltenen Chlorwasserstoffs ist jedenfalls von dem Drucke ganz unabhängig, da beim anhaltenden Durchleiten trockener Luft von 0° durch bei dieser Temperatur gesättigte wässerige Salzsäure bald ein Punkt eintritt, von wo die Zusammensetzung der Flüssigkeit einen constanten Gehalt von 25 Procent wasserfreier Säure zeigt; bei + 20° ist dieser constant bleibende Gehalt 24,4, bei 100° 20,7 Procent. Leitet man so lange Salzsäuregas in Wasser, bis dieses

damit gesättigt ist, so steigert sich der Gewichtsprocentgehalt der Flüssigkeit an wasserfreier Säure bei 0° auf 45,2, bei 12° auf 43,2, bei 20° auf 41,9 bei 40° auf 38,8, bei 60° auf 35,9.

Das spec. Gewicht der bei 0° gesättigten wässerigen Salzsäure beträgt 1,211; bei gewöhnlicher Temperatur der Luft ausgesetzt, verbreitet sie in Folge der Abdunstung von Salzsäuregas, welches sich mit der Luftfeuchtigkeit zu wässeriger Säure verdichtet, dicke weiße Nebel und schwächt sich allmälig ab bis zu einem Säuregehalte von 25,3 Procent, entsprechend ungefähr 6 Molekülen Wasser auf 1 Molekül Säure. Diese Säure hat das spec. Gewicht 1,128 und siedet bei 106°. Beim Kochen derselben entweichen salzsäurereichere Dämpfe, bis das spec. Gewicht der siedenden Flüssigkeit auf 1,1 gesunken ist und eine Säure von dieser Dichtigkeit, mit 20 1/3 Procent Chlorwasserstoff unverändert überdestillirt. Das spec. Gewicht des Dampfes dieser Säure ist 0,695, entsprechend demjenigen eines unverdichteten Gemenges von 1 Volum Salzsäuregas und 16 Volumen Wasserdampf. An sehr feuchter Luft verdünnt es sich, in sehr trockener Luft concentrirt es sich bis zu 25 Procent Säuregehalt.

Das Verhältniß des Säuregehaltes wässeriger Salzsäure zum specifischen Gewichte ist aus nachstehender, von Ure entworfenen und für die Temperatur von 15° gültigen Tabellen zu ersehen:

Spec. Gew.	Procentgehalt an H Cl	Spec. Gew.	Procentgehalt an H Cl	Spec. Gew.	Procentgehalt an H Cl	Spec. Gew.	Procentgehalt an H Cl
1,2000	40,777	1,1494	30,174	1,0980	19,980	1,0477	9,786
1,1982	40,369	1,1473	29,767	1,0960	19,572	1,0457	9,379
1,1964	39,961	1,1452	29,359	1,0939	19,165	1,0437	8,971
1,1946	39,554	1,1431	28,951	1,0919	18,757	1,0417	8,563
1,1928	39,146	1,1410	28,544	1,0899	18,349	1,0397	8,155
1,1910	38,738	1,1389	28,136	1,0879	17,941	1,0377	7,747
1,1893	38,330	1,1369	27,728	1,0859	17,534	1,0357	7,340
1,1875	37,923	1,1349	27,321	1,0838	17,126	1,0337	6,932
1,1857	37,516	1,1328	26,913	1,0818	16,718	1,0318	6,524
1,1846	37,108	1,1308	26,505	1,0798	16,310	1,0298	6,116
1,1822	36,700	1,1287	26,098	1,0778	15,902	1,0277	5,707
1,1802	36,292	1,1267	25,690	1,0758	15,494	1,0259	5,301
1,1782	35,884	1,1247	25,282	1,0738	15,087	1,0239	4,893
1,1762	35,476	1,1226	24,874	1,0718	14,679	1,0220	4,486
1,1741	35,068	1,1206	24,466	1,0697	14,271	1,0200	4,078
1,1721	34,660	1,1185	24,058	1,0677	13,863	1,0180	3,670
1,1681	33,845	1,1164	23,650	1,0657	13,456	1,0160	3,262
1,1661	33,437	1,1143	23,242	1,0637	13,049	1,0140	2,854
1,1641	33,029	1,1123	22,834	1,0617	12,641	1,0120	2,447
1,1620	32,621	1,1102	22,426	1,0597	12,233	1,0100	2,039
1,1599	32,213	1,1082	22,019	1,0577	11,825	1,0080	1,631
1,1578	31,805	1,1061	21,611	1,0557	11,418	1,0060	1,124
1,1557	31,398	1,1041	21,203	1,0537	11,010	1,0040	0,816
1,1537	30,990	1,1020	20,796	1,0517	10,602	1,0020	0,408
1,1515	30,582	1,1000	20,388	1,0497	10,194		

Die rohe Salzsäure des Handels hat in der Regel ein spec. Gew. von 1,16, enthält also gegen 33 Procent wasserfreie Säure; obschon sie von dem Sättigungspunkte noch ziemlich weit entfernt ist, raucht sie stark an der Luft, da ihr Dampf sich mit dem Wasserdampfe der Luft zu einer wässerigen, minder flüchtigen Säure verdichtet. Durch aufgelöste organische Stoffe und andere verunreinigende Beimengungen ist sie gelblich gefärbt; diese Färbung verschwindet beim Verdünnen mit Wasser. Die reine Salzsäure, wie sie vom experimentirenden Chemiker gewöhnlich benutzt wird, ist schwächer als die rohe Säure und raucht daher nicht oder schwach; gewöhnlich beträgt ihr spec. Gewicht zwischen 1,11 und 1,125. Ihre Anwendung als Reagens verlangt, daß sie vor dem Gebrauche auf ihre Reinheit geprüft werde; letztere erkennt man daran, daß sie beim Abdunsten in einem Schälchen keinen Rückstand läßt, sich also frei von Salzen erweist; ferner daß sie nach gehöriger Verdünnung mit Wasser sich mit Rhodankalium nicht röthet (Eisenoxyd), mit Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag von Schwefelarsen, mit Chlorbaryum keine Fällung von schwefelsaurem Baryum giebt, daß Blattgold sich nicht darin löst, wie dies z. B. mit der rohen Säure vermöge ihres Gehaltes an freiem Chlor geschieht; mit Zinnchlorür versetzt oder Zink auflösend darf sie keinen Schwefelwasserstoff entwickeln; letzteres würde die Gegenwart von schwefliger Säure verrathen.

§. 164. Was nun das chemische Verhalten der Salzsäure betrifft, so ist sie eine der stärkeren Mineralsäuren und wird, wo es sich um eine kräftige chemische Action handelt, häufig schon darum vorzugsweise vor Schwefelsäure ꝛc. gewählt, weil die Produkte, welche sie bildet, in Wasser löslich sind. Bei den gewöhnlichen chemischen Versuchen, in's Besondere auch bei Untersuchung von Ackererden, Aschen, Düngungsmitteln ꝛc. dient sie zum Auflösen des an Kohlensäure und Phosphorsäure gebundenen Kalks, desgleichen der Magnesia, der Thonerde, der Oxyde des Eisens und Mangans, auch zur Zersetzung des auf diesem Wege zersetzbaren Theiles kieselsaurer Verbindungen. Zu den ihre ausgedehnte Benutzung motivirenden Eigenschaften gehört auch die Flüchtigkeit, vermöge deren, nachdem sie ihre Wirksamkeit ausgeübt hat, der Ueberschuß durch Verdampfen leicht entfernt werden kann. Bei allen diesen Verwendungen bedient man sich immer nur der wässerigen Salzsäure und läßt sie theils bei gewöhnlicher, theils bei erhöhter Temperatur wirken. Der den Experimentator belästigende Dampf stärkerer Säure und die ausreichende Wirksamkeit der nicht über 20 bis 25 Procent haltigen oder noch außerdem mit Wasser mehr oder weniger verdünnten wässerigen Säure sind der Grund, daß man gewöhnlich von 40procentiger auch dann keinen Gebrauch macht, wo eine so starke Säure sich sehr nützlich erweisen würde, und daß man aus Unkenntniß ihres Werthes zu anderen Mitteln, z. B. der Digerirung der betreffenden Stoffe mit Schwefelsäure oder zum Schmelzen derselben mit saurem schwefelsaurem Kalium seine Zuflucht nimmt. Sollen Erdgemische oder Mineralien einer kräftigeren chemischen Action unterworfen werden, so bringt man zweckmäßig eine so starke Salzsäure mit der betreffenden Substanz in ein starkwandiges

Glasrohr von hartem, schwer zersetzbarem Glase und legt es nach dem Zuschmelzen so lange ins Wasserbad, bis die beabsichtigte Einwirkung resp. Auflösung vollendet ist. — Gegenüber der Leichtlöslichkeit, wodurch sich die Chlormetalle im Allgemeinen auszeichnen, sind einzelne, nämlich das Chlorsilber, Ag Cl, und das Quecksilberchlorür, $Hg_2 Cl_2$, durch Unlöslichkeit ausgezeichnet, weshalb Salzsäure in Silber- und Quecksilbersalzlösungen unlösliche Niederschläge giebt. Zu den schwerlöslichen Verbindungen gehören Chlorblei, $Pb Cl_2$ und Kupferchlorür, $Cu_2 Cl_2$. Einzelne Chlormetalle, welche in reinem Wasser leicht löslich sind, sind in Salzsäure schwerlöslich, z. B. Chlorbaryum, worauf der Anfänger im Experimentiren, da er durch dieses Verhalten leicht zu Täuschungen veranlaßt werden kann, aufmerksam sein muß. Zu den in Salzsäure viel leichter als in Wasser löslichen, den Agriculturchemiker besonders interessirenden Körpern gehört der Gyps.

Von den chemischen Eigenschaften der Salzsäure ist außerdem noch Folgendes zu bemerken. Sie röthet, selbst im vollkommen trockenen Zustande, Lackmuspapier stark. Der Einwirkung hoher Temperatur widersteht sie, so daß das Gas in den stärksten Hitzegraden unzersetzt bleibt. Auch von Sauerstoff wird sie nur schwach afficirt; die Rivalität des Sauerstoffs und des Chlors in der Affinität zum Wasserstoff macht sich erst bei Glühhitze geltend, so daß ein Gemenge von Salzsäuregas und atmosphärischer Luft über glühende Steine geleitet, Wasser und freies Chlor giebt. Das Sonnenlicht wirkt in ähnlicher Weise: wässerige Salzsäure mit sauerstoffhaltiger Luft in Berührung wird im Sonnenlichte unter Absorption des Sauerstoffs theilweise zersetzt, so daß nachher freies Chlor darin nachgewiesen werden kann, während auf wässeriges Chlor das Sonnenlicht bekanntlich umgekehrt wirkt, d. h. Sauerstoff frei macht und die Bildung von Salzsäure veranlaßt.

Bei der gewöhnlichen Benutzung der Salzsäure zur Auflösung von Metallen oder Oxyden wirkt Wasser mit, welches die gebildeten Chlormetalle löst; es kann aber auch trockene Salzsäure sich mit wasserfreien Oxyden zu Chlormetall und Wasser umsetzen; bei einigen, z. B. der Barylerde, geschieht dies unter Erglühen. Ebenso steht der unter Wasserstoffentwickelung erfolgenden Auflösung von Zink in wässeriger Säure das Verhalten der gasförmigen Säure gegen viele Metalle gegenüber, welche in dem Gase theils bei gewöhnlicher Temperatur, z. B. Kalium, theils bei erhöhter Temperatur, z. B. Zink, das Chlor der Chlorwasserstoffsäure binden und Wasserstoff frei machen.

Das Verständniß der Vorgänge bei der Einwirkung der Salzsäure auf organische Körper macht ein näheres Eingehen auf letztere nöthig, fällt daher der organischen Chemie anheim. Es möge daher genügen, hier daran zu erinnern, daß sie auf die lebenden Körper im Allgemeinen wie eine starke Säure und daher ätzend, überhaupt feindselig, wenn auch in ersterer Beziehung der Schwefelsäure weit nachstehend, wirkt. Wo Salzsäuredämpfe reichlich sich in der Atmosphäre verbreiten, wirken sie ertödtend auf die benachbarte Vegetation. Eine sehr bemerkenswerthe

physiologische Beziehung, wodurch die Salzsäure dem thierischen Leben dient, ist ihre Betheiligung am Verdauungsprocesse.

§. 165. Die Anwendung der Salzsäure betreffend, ist außer dem, was schon früher bei verschiedenen Gelegenheiten darüber gesagt ist, hier noch an die den Agriculturchemiker interessirenden Beziehungen besonders zu erinnern. Gleichwie sie ihm bei seinen agronomischen Untersuchungen zum Auflösen von Kalk, Magnesia, Eisenoxyd und Thonerde ꝛc. und den Verbindungen dieser Metalle mit Phosphorsäure behülflich ist, liegt es dem Agriculturchemiker nahe, ihre auf gleichem Verhalten beruhende Ausbeutung zur Aufschließung verschiedener unlöslicher Verbindungen zu benutzen, deren Bestandtheile hierdurch der Pflanzennahrung dienstbar gemacht werden sollen. Es würde hier besonders das phosphorsaure Calcium in Betracht kommen. Zum Aufschließen der Phosphorite ꝛc. aber kann die Salzsäure nur beschränkte Anwendung finden, erstens, weil der Preis derselben meistens höher ist als derjenige der Schwefelsäure und dann besonders wegen des beim Aufschließen sich bildenden Chlorcalciums, welches schon allein seiner wasseranziehenden Kraft wegen nicht in größerer Menge einem Ackerboden zugeführt werden kann, während der bei dem Aufschließen mit Schwefelsäure gebildete Gyps den Werth des erhaltenen Superphosphats erhöht. Einzelne Superphosphatfabriken, welche Leim als Nebenprodukt gewinnen, ziehen den Knochen die Knochenerde mit Salzsäure aus, fällen aus der Lösung die Phosphorsäure wieder mit Kalk und schließen das so gebildete phosphorsaure Calcium mit Schwefelsäure auf.

Zum Zwecke der Bindung von Ammoniak in geschlossenen Räumen, besonders in Schaf- und Pferdeställen, verdient die Benutzung der Salzsäure nur insofern Empfehlung, als sie vermöge ihrer Abdunstung, wenn sie an passenden Plätzen in flachen Steinzeug- oder Glasschalen hingestellt wird, das der Luft beigemengte Ammoniak schneller bindet; man wird zu diesem Zwecke in der Regel aber Schwefelsäure oder Gyps u. s. w. nehmen, da die bei Anwendung von Salzsäure gebildeteten Nebel von Chlorammonium (Salmiak) die Schleimhäute der Thiere leicht angreifen.

§. 166. Das Königswasser. So wurde schon von den älteren Chemikern, weil es Gold, den König der Metalle, auflöst, ein Gemisch von 1 Theil starker Salpetersäure mit 2 bis 4 Theilen starker Salzsäure, oder auch eine in gleichem Sinne wirkende Auflösung von Kochsalz oder Salmiak in Salpetersäure genannt. Gold, ebenso Platin, wird weder von bloßer Salzsäure noch von bloßer Salpetersäure gelöst; das Gemisch beider Säuren wirkt auf jene Metalle und in gleichem Sinne auf verschiedene andere Körper, vermöge des aus der Salzsäure durch die Oxydation ihres Wasserstoffs frei werdenden Chlors, welches mit dem Gold, Platin, dem unlöslichen Quecksilberchlorür ꝛc. lösliche Chloride bildet. Die Gegenwart des von dem Chlor leicht angreifbaren Goldes befördert die Wirkung der beiden Säuren auf einander, theils vermöge der Affinität des Metalls zum Chlor, theils indem es das freigewordene Chlor bindet und einer neuen Quantität desselben zur Auflösung in der Flüssigkeit Raum giebt. Wärme unterstützt den Proceß. Die bei dem

Processe aus dem Gemische sich entwickelnden, in Farbe und Geruch an Untersalpetersäure erinnernden Dämpfe sind nicht Untersalpetersäure, sondern enthalten neben Stickstoff und Sauerstoff auch Chlor in chemischer Verbindung. Beim Erhitzen bloßer Gemische von Salzsäure und Salpetersäure entwickeln sich Dämpfe, aus welchen bei hinreichend starker Abkühlung sich flüssige Verbindungen verdichten, welche die Zusammensetzung N O Cl und N O Cl_2 haben. Die erstere Verbindung kann sich mit Metallchloriden verbinden und bildet mit ihnen gut krystallisirende und größtentheils unzersetzt sublimirende Verbindungen.

Beziehungen des Chlors zu den lebenden Organismen.

§. 167. Aus dem constanten Vorkommen von Chlorverbindungen in den Pflanzen und besonders daraus, daß die Existenz vieler Gewächse, nämlich derjenigen, welche der sogenannten Salzflora angehören, an die Bedingung des reichlichen Vorhandenseins jener Verbindungen in dem Nahrungsmedium jener Gewächse geknüpft ist, dürfen wir wohl mit Recht schließen, es seien an dem vitalen Stoffumsatze in der lebenden Pflanze Chlorverbindungen wesentlich betheiligt. In wie weit hieraus agronomische Folgerungen zu ziehen sind, soll beim Kochsalz, als der hierbei besonders in Betracht kommenden Chlorverbindung, näher beleuchtet werden. Der Gehalt der gewöhnlichen Pflanzenaschen an Chlorverbindungen ist nicht maßgebend für die in der lebenden Pflanze vorhanden gewesene Menge von Chlor, da von derselben je nach dem Hitzegrade und den sonstigen bei der Einäscherung concurrirenden Umständen durch Verflüchtigung mehr oder weniger verloren geht. Wenn daher diesem Verluste bei den meisten bisher publicirten Aschenanalysen nicht durch geeignete besondere Mittel vorgebeugt war, so geben dieselben kein genügendes vergleichendes Bild von dem Unterschiede der verschiedenen Pflanzen, oder speciell der Culturgewächse, in dem Gehalte an Chlor. Von einer näheren Beziehung der Chlorverbindungen zu den Ernährungsvorgängen wissen wir im Ganzen erst wenig. Nach den Versuchen von Nobbe scheint es, als ob die Gegenwart von Chlorverbindungen nöthig sei, um die in den Blättern gebildete Stärke löslich zu machen und damit die Ueberführbarkeit derselben in andere Pflanzenorgane zu vermitteln. — Freies Chlor kann auf die Pflanzen im Allgemeinen nur eine nachtheilige Wirkung ausüben. Ob es in sehr verdünnter Form, sei es nun gasförmig oder als wässerige Lösung, geeignet sei, als Mittel gegen gewisse krankhafte Affectionen oder Zustände der Pflanzen zu dienen, muß dahingestellt sein. — Alexander von Humboldt hat zuerst 1793 die höchst merkwürdige Thatsache beobachtet, daß bei vielen Samen durch Behandlung derselben mit Chlorwasser der Keimungsproceß sehr beschleunigt wird. Die stärkste Wirkung zeigte sich, wenn eine Chlorlösung angewandt wurde, welche auf 4 Volumina Wasser 1 Vol. Chlorgas gelöst enthielt. Eine Lösung von annähernd dieser Concentration würden wir uns am bequemsten dadurch verschaffen können, daß wir 1 Theil

gesättigten Chlorwassers mit der ungefähr zehnfachen Menge reinen Wassers verdünnen. Zum Gelingen des Versuchs ist es außerdem nöthig, daß man die Samen nicht während sie auf Erde oder einem anderen lockeren Stoffe (Flanell, Papier ꝛc.) liegen, mit dem Chlorwasser befeuchtet, sie müssen vielmehr in reinem Chlorwasser liegen und sobald dessen Einwirkung sichtbar geworden ist, aus demselben herausgenommen werden. Läßt man sie zu lange darin liegen, so erstirbt der Keim oder es setzt sich wenigstens der Keimungsproceß nachher, wenn sie in ein der weiteren Entwickelung sonst zusagendes Medium kommen, langsamer und gestörter fort, als wenn sie in reinem Wasser angequellt waren. — Ein praktisch wichtiges Resultat gewann man aus den Humboldt'schen Versuchen, indem man sie auf alte Samen ausdehnte, deren Keimkraft erloschen schien und auf gewöhnlichem Wege nicht wieder erweckt werden konnte: es gelang in vielen Fällen, solche Samen durch richtige Behandlung mit Chlorwasser noch zum Keimen zu bringen. — Es liegt sehr nahe, für die den Keimungsproceß anregende Kraft des Chlors den erklärenden Grund in der durch das Chlor bedingten Oxydationswirkung zu suchen, den Erfolg also mit der Thatsache in Zusammenhang zu bringen, daß die Lebensthätigkeit in dem Samenkorn angeregt wird durch chemische Processe, welche von einer Sauerstoffabsorption ausgehen.

Im thierischen Körper betheiligt sich eben so wenig wie in der lebenden Pflanze freies Chlor irgendwie an den normalen Lebensvorgängen, die Bedeutung der Chlorverbindungen für den thierischen Lebensproceß aber ist unserer Aufmerksamkeit schon durch das Bedürfniß des menschlichen und thierischen Organismus nach Kochsalz, ferner durch das Auftreten von Chlorverbindungen in allen flüssigen und festen Theilen des Körpers und besonders durch die Function der Salzsäure als den Verdauungsproceß unterstützenden Bestandtheils im Magensafte nahe gelegt. — Eingeathmet wirkt freies Chlor schon in kleinen Mengen sehr nachtheilig auf Kehlkopf, Luftröhre und Lunge. Ein voller Athemzug reinen Chlors führt rasch den Tod herbei. Beim Experimentiren mit Chlor oder chlorentwickelnden Gemischen hat man alle Ursache, sich vor den die Gesundheit bedrohenden Wirkungen desselben, welche sich aus seinem chemischen Angriff auf die Respirationsorgane erklären, durch den Gebrauch eines Respirators, durch Vorhalten eines mit Branntwein befeuchteten Tuches vor Nase und Mund, oder indem man in der umgebenden Luft Dämpfe von Ammoniak verbreitet, zu schützen.

Das Brom.

Zeichen: Br, Atomgewicht = 80.

§. 168. Dieses Element entdeckte **Balard** 1826 in der Mutterlauge des Meerwassers und in der nach dem Herauskrystallisiren des Kochsalzes aus abgedampftem Meerwasser übrig bleibenden Flüssigkeit, und benannte es nach dem penetrant scharfen Geruch (von βρῶμος, der

Geſtank). Nach ſeinem Vorkommen und ganzen Charakter ſchließt es ſich eng an das Chlor an, ſteht dieſem aber in der chemiſchen Energie und noch weit mehr in der Reichlichkeit des Vorkommens nach. Das Meerwaſſer und die ſaliniſchen Mineralwäſſer enthalten Brom in der Verbindungsform des ſehr leicht löslichen und daher bei der Ausſcheidung der übrigen Salze durch Abdampfen in der Mutterlauge zurückbleibenden Brommagneſiums. Der Geſammtgehalt an Chlorverbindungen in dem Meerwaſſer iſt ungefähr 50 bis 80 mal ſo groß, als derjenige der Bromverbindungen. In dem Waſſer des Mittelländiſchen Meeres z. B. fand man 2,94 Procent Chlornatrium und an Bromverbindungen (als Bromnatrium berechnet) 0,0556 Procent. Im Steinſalz und den Salzſoolen iſt das Verhältniß ein ſehr variables, ſo daß darin auf 1 Theil Brom 100 bis über 10000 Theile Chlor kommen. Selbſtverſtändlich muß der relative Bromgehalt der Mutterlaugen ein viel größerer ſein: er beträgt durchſchnittlich 0,1 bis 0,5 Procent vom Gewicht der möglichſt concentrirten Mutterlauge. Beſonders ausgezeichnet durch Gehalt an Bromverbindungen iſt das Waſſer des todten Meeres; derſelbe beträgt 0,3 bis 0,4 Procent; der Gehalt an Chlorverbindungen in demſelben Waſſer iſt nur 15 mal ſo groß. — Aus dem Meerwaſſer geht das Brom in die organiſche Schöpfung des Meeres über; es findet ſich in allen Seepflanzen, verhältnißmäßig weniger reichlich in den Seethieren. Leider fehlt es noch faſt ganz an vergleichenden quantitativen Ermittelungen über den Gehalt der im Meere, überhaupt an ſalzigen Standorten lebenden Gewächſe und der auf die Ernährung von den Erzeugniſſen des Meeres angewieſenen Thiere an Brom. Man hat bei der Unterſuchung dieſer Organismen überwiegend die Aufmerkſamkeit dem Jod zugewendet und daneben das Brom entweder ganz unbeachtet gelaſſen, oder ihm nur eine untergeordnete Rückſicht geſchenkt. — Unter den bromhaltigen Mineralien ſind noch einzelne in Mexiko und Chile vorkommende Silbererze (Chlorbromſilber), der Chilſalpeter und ſchleſiſche Zinkerze zu erwähnen. Der angeblich geringe Gehalt von Süßwaſſeralgen und Landpflanzen an Brom, ebenſo wie ſeine Gegenwart in Steinkohlen, bedarf noch näherer Prüfung.

Als Material zur Darſtellung des Broms bedient man ſich der Mutterlaugen der auf Kochſalz verarbeiteten Soolwäſſer und des Meerwaſſers, auch der Varecſodafabriken ſowie der bei der Verarbeitung der Staßfurter Kaliſalze erhaltenen. Sollte das Brom techniſche Verwendung im großen Maßſtabe finden, ſo dürfte man vielleicht zu dieſem Behufe an die Ausbeutung des reichlichen Bromgehaltes im Waſſer des todten Meeres denken. Verſetzt man eine Mutterlauge mit Chlorwaſſer, ſo wird das Brom aus dem Brommagneſium durch das Chlor frei gemacht und färbt die Flüſſigkeit, indem es in derſelben gelöſt bleibt, bräunlich gelb. Iſt der Bromgehalt nicht zu gering, ſo kann man an dem eingetretenen Maximum der Färbung bei fortgeſetztem Zuſatz von Chlorwaſſer einigermaßen erkennen, ob alles Brom frei gemacht iſt; durch ferner zugeſetztes Chlorwaſſer würde die Färbung wieder lichter werden, da ſich dann Chlorbrom bildet. Durch Schütteln des Gemiſches mit

Schwefeläther wird das freie Brom auf dieſen übertragen, ſo daß man nun ein bromreiches Gemiſch hat, aus welchem nachher leicht reines Brom ſich darſtellen läßt. Zur Reindarſtellung benutzt man auch wohl die Löslichkeit des Brombaryums in Alkohol (in welchem Chlorbaryum unlöslich iſt). — Die directe Abſcheidung von Brom aus der Mutterlauge geſchieht im Großen durch Deſtillation derſelben nach Zuſatz von ſoviel Schwefelſäure und Braunſtein, als gerade nothwendig iſt, das Brom aus ſeinen Verbindungen frei zu machen; da dieſe nämlich leichter zerſetzbar ſind als die begleitenden Chlorverbindungen, ſo wird bei richtigem Verhältniß der Materialien nur das Brom und nicht zugleich Chlor abgeſchieden. Das Deſtillat iſt neben etwas reinem Brom hauptſächlich eine wäſſerige Löſung deſſelben. Der Verſuch läßt ſich auch in kleinerem Maßſtabe ausführen und zwar am beſten mit der Modification, daß man die Mutterlauge zuerſt mit etwas verdünnter Schwefelſäure verſetzt, zu der von dem niedergeſchlagenen Gypſe abgeklärten Flüſſigkeit ſtatt des Braunſteins eine kleinere Quantität (etwa auf 1 Liter Mutterlauge 0,5 bis 1 Gramm) ſaures chromſaures Kalium hinzufügt und nun das Gemiſch in einem mit Entbindungsrohr verſehenen Glaskolben erhitzt. Nach kurze Zeit andauerndem Kochen iſt alles Brom übergegangen; beim beginnenden Kochen ſieht man das Brom an der braunrothen Farbe ſeines Dampfes durch das Entbindungsrohr hindurchgehen, auch wohl einzelne Tropfen des flüſſigen Broms ſich in der Vorlage abſetzen.

Das Brom iſt bei gewöhnlicher Temperatur eine dunkel rothbraune, in größerer Maſſe faſt ſchwarz, in dünnen Schichten hyacinthroth erſcheinende Flüſſigkeit von 2,966 (bei 0° 3,187) ſpec. Gewicht und ſtark hervortretendem chlorartigen Geruch, auch dem Chlor ähnlicher heftiger Einwirkung des Dampfes auf die Athmungsorgane. Bei — 7,3° erſtarrt es, unter Verminderung ſeines Volumens um 6 Procent, zu bräunlichgrauen, graphitartigen, blätterigen Kryſtallen. Da der Siedepunkt bei + 58° liegt, ſo verdampft es ſchon bei gewöhnlicher Temperatur reichlich. Das ſpec. Gewicht des Dampfes iſt = 5,393; derſelbe iſt dunkelbraunroth gefärbt, mit Luft verdünnt dem Dampfe der Unterſalpeterſäure ähnlich. Bei gewöhnlicher Temperatur löſen 100 Theile Waſſer ungefähr 3 Theile Brom; in 100 Theilen einer concentrirten Bromlöſung iſt daher gegen 4 mal ſoviel Brom als in einer gleichen Menge concentrirter Chlorlöſung Chlor enthalten. Die röthlichgelbe Löſung ſchmeckt herbe; am Lichte zerſetzt ſie ſich, analog dem Verhalten des Chlorwaſſers, indem unter Abſcheidung von Sauerſtoff Bromwaſſerſtoffſäure entſteht. Unter + 4° bildet Brom mit Waſſer ein rothgefärbtes kryſtalliniſches Hydrat, welches ebenſo wie das Chlorhydrat 5 Moleküle Waſſer enthält.

Was von dem allgemeinen chemiſchen Charakter des Chlors geſagt iſt, findet volle Anwendung auch auf das Brom. Dieſes iſt jedoch von beiden Elementen das der chemiſchen Energie nach ſchwächere. Zu den vielen Einzelheiten, in denen ſich die Aehnlichkeit des Broms mit dem Chlor ausſpricht, gehört namentlich auch ſeine durch das Licht geſteigerte große Verwandtſchaftskraft zum Waſſerſtoff und das daraus hervorgehende Verhalten zu organiſchen Körpern, alſo die zerſtörende Kraft,

welche es auf organische Farb-, Riech- und miasmatische Stoffe ausübt. Als Bleich- und Desinficirungsmittel hat das Brom bis jetzt dem Chlor wegen seines viel höheren Preises nachstehen müssen; wo dieser im Verhältnisse zum Werth der Leistung nicht in Betracht kommt, bietet es den Vorzug des flüssigen Aggregatzustandes und dadurch der Concentration einer großen Leistungsfähigkeit auf kleinem Raum.

Die durchgreifende chemische Aehnlichkeit des Broms mit dem Chlor gestattet uns, über die meisten Verbindungen desselben, sofern sich bei ihnen die entsprechenden Verhältnisse des Chlors mehr oder weniger wiederholen, hinwegzugehen. — Es ist hier nur noch die Verbindung beider Elemente unter einander zu erwähnen. Leitet man Chlor durch Brom und kühlt die Dämpfe in einer Kältemischung ab, so erhält man Chlorbrom als eine rothgelbe, sehr dünne und flüchtige Flüssigkeit, welche sich in Wasser löst und damit in der Nähe des Gefrierpunktes ein blätteriges, krystallinisches Hydrat bildet.

§. 169. Oxyde des Broms. In ähnlicher Weise wie die unterchlorige Säure läßt sich eine wässerige Lösung von unterbromiger Säure, Br O H, erhalten. Diese im Ganzen wenig bekannte Verbindung gleicht ganz der genannten Chlorverbindung. Aus der Auflösung ihres Kaliumsalzes scheidet sich bromsaures Kalium ab, während Bromkalium gelöst bleibt. Die Bromsäure, $Br O_3 H$, ist wie die Chlorsäure nur in wässeriger Lösung bekannt. Diese erhält man am besten durch Zersetzung des Baryumsalzes mittelst verdünnter Schwefelsäure. Diese Lösung läßt sich nur bis zur Syrupsconsistenz concentriren und ist eine farblose, stark sauer schmeckende, leicht zersetzbare und stark oxydirend wirkende Flüssigkeit. Die Ueberbromsäure, $Br O_4 H$, ist ebenfalls nur in wässeriger Lösung bekannt und bildet sich beim Behandeln von Brom mit einer wässerigen Lösung von Ueberchlorsäure.

§. 170. Bromwasserstoffsäure, Br H. Brom und Wasserstoff verbinden sich bei gewöhnlicher Temperatur selbst im Sonnenlichte nicht mit einander, wohl aber bei mäßiger Wärme durch Vermittelung von Platinschwamm, indem man durch ein erwärmtes Rohr, worin sich dieser befindet, ein Gemenge von Brombampf und Wasserstoffgas leitet; desgleichen wird die Vereinigung derselben zu Bromwasserstoffsäure vermittelt durch eine Flamme oder einen glühenden Körper, ohne daß jedoch der Proceß sich von der Berührungsstelle mit jenem in das übrige Gemisch fortpflanzt. Um Bromwasserstoffsäure aus Brommetallen mittelst einer wässerigen Säure darzustellen, darf als letztere nicht, wie es bei der Darstellung der Chlorwasserstoffsäure geschieht, starke Schwefelsäure genommen werden, da diese mit der freiwerdenden Bromwasserstoffsäure sich zu Brom, schwefliger Säure und Wasser umsetzt; wohl aber gelingt es mit Phosphorsäure, da diese zur Abgabe von Sauerstoff nicht disponirt ist. Die vortheilhafteste Art der Darstellung geschieht durch Zersetzung von Phosphorbromür mit Wasser:

$$P Br_3 + 3 H_2 O = 3 Br H + P (OH)^3;$$

es bildet sich hierbei also außer Bromwasserstoffsäure phosphorige Säure. Die Darstellung der concentrirten wässerigen Lösung geschieht am besten

in der Weise, daß man 1 Theil amorphen Phosphor mit 15 Theilen Wasser übergießt und allmälig 10 Theile Brom in kleinen Portionen hinzusetzt, erhitzt und schließlich abdestillirt. Die wässerige Säure erhält man ferner leicht durch Destillation von Bromkalium mit einer Schwefelsäure von demjenigen Verdünnungsgrade (1 Bromkalium, $^3/_4$ Schwefelsäure und 12 Wasser), daß sie von der Bromwasserstoffsäure nicht zersetzt wird. Die Bildung von Bromwasserstoff betreffend, ist noch zu bemerken, daß sie u. a. auch geschieht bei dem Verdampfen einer wässerigen Lösung von Brommagnesium; es dürfte daher Bromwasserstoffsäure in dem Dampfe, welcher sich beim Versieden bromhaltiger Salzsoolen bildet, vielleicht auch Spuren derselben in der vom Meere kommenden Luft, enthalten sein.

Wasserfreie Bromwasserstoffsäure ist ein in vielen seiner Eigenschaften an die Salzsäure erinnerndes Gas von 2,798 spec. Gewicht (entsprechend gleichen Maßen Brombampf und Wasserstoff, welche sich ohne Verdichtung vereinigt haben). Bei — 70° wird das Gas zu einer Flüssigkeit verdichtet, welche bei noch weiterer Abkühlung krystallinisch erstarrt. Auch die wässerige Bromwasserstoffsäure erinnert in ihrem Verhalten an die wässerige Salzsäure. Eine concentrirtere wässerige Bromwasserstoffsäure kommt beim Erhitzen durch Verflüchtigung wasserreicherer Säure, ebenso wie eine schwächere durch Verflüchtigung von Wasser auf das spec. Gew. 1,486 und den Siedepunkt von 125—126°.

Die chemischen Eigenschaften der Bromwasserstoffsäure sind ganz analog denen der Salzsäure; nur ist zu bemerken, daß sie derselben in Affinität zu Basen nachsteht und daß ihr der Wasserstoff durch Körper, welche geneigt sind, Sauerstoff abzugeben, leichter entzogen wird.

Das Jod.

Zeichen: J, Atomgewicht = 127.

§. 171. Nachdem schon 1811 **Courtois**, ein Salpeterfabrikant zu Paris, in der aus der Asche von Seestrandspflanzen dargestellten Varec-Soda das Jod entdeckt hatte, wurde es erst gegen Ende des Jahres 1813 durch die von **Gay-Lussac** über diesen neuen Stoff angestellten Untersuchungen den Chemikern allgemeiner bekannt. Den Namen erhielt es nach der violetten Farbe seines Dampfes (ἰώδης, veilchenfarbig).

Das Jod kommt unter ähnlichen Verhältnissen wie das Brom und wie dieses nicht frei in der Natur vor; es ist ein weit verbreitetes, jedoch immer nur sehr sparsam, meistens in verschwindend kleinen Mengen auftretendes Element. Die Gegenwart desselben in den Seepflanzen, welche zu seiner Entdeckung geführt hat, ließ vermuthen, daß es in dem Meerwasser enthalten sein müsse. Es darin nachzuweisen gelang jedoch erst nach vielen vergeblichen Versuchen; es zeigte sich, daß das Meerwasser noch bei weitem nicht 1 Millionstel seines Gewichtes Jod enthält, woraus schon hervorgeht, daß das Jod zu den Körpern gehört, welche

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

von der lebenden Pflanze in relativ weit größerer Menge aufgenommen werden, als sie in dem ihr zur Aufnahme dargebotenen Gemische löslicher Stoffe enthalten sind. In 100 Theilen der trockenen Substanz verschiedener Fucus-Arten fand man 0,01 bis 0,23 Procent Jod. Bibrans fand in der Asche von bei Warnemünde gesammelten Seepflanzen 0,21 bis 1,67 Procent (letztere Menge in Laminaria saccharina). Daher ist auch die Asche der Fucus- und Ulven-Arten, welche die Varec-Soda der Bretagne und den Kelp von Schottland liefern, verhältnißmäßig reich an Jod; in der Asche der Salsola-Arten dagegen und in andern Strandgewächsen, von denen die spanische Barilla und die römische und sicilische Soda stammen, fand man wenig oder gar kein Jod. Durch Jodgehalt ausgezeichnet sind auch die Meeres-Spongien (Badeschwamm). Unter den Seethieren, in denen sich Jod leicht nachweisen läßt, sind zu nennen: Gorgonia-, Flustra-, Sertularia-, Tubularia-, Rhizostoma-, Asterias-Arten, verschiedene Conchylien (u. a. Austern). Das Vorkommen desselben bei den Fischen ist hauptsächlich repräsentirt durch den Leberthran, d. i. das Fett aus der Leber des Dorsches (Gadus Morrhua und andere Gadus-Arten); der Jodgehalt dieses Fettes beträgt 0,03 bis 0,3 Procent. — Auch in Land- und Süßwasserpflanzen will man Jod gefunden haben. Sein Vorkommen in Gebirgswässern von weniger als 0,1 bis über 10 Milligramm in 1 Liter Wasser ist constatirt und ebenso findet es sich in manchen Mineralien, so namentlich im bituminösen Thonschiefer, in Kalksteinen, Dolomiten, im Steinsalz, Chilisalpeter, in mexikanischem Silber, in Zinkerzen ꝛc. Auch in Steinkohlen und in manchen Torfarten scheint es enthalten zu sein.

Zur Darstellung von Jod dient hauptsächlich die Kelp-Asche; der Jodgehalt des Kelps beträgt 0,25 bis 0,33 Procent. Man zieht den zerkleinerten Kelp zuerst mit Wasser aus und beseitigt aus diesem Auszuge durch Abdampfen und Krystallisiren die meisten löslichen Salze, versetzt die Flüssigkeit darauf bis zu stark saurer Reaction mit Schwefelsäure, trennt sie von den nach einiger Zeit auskrystallisirten schwefelsauren Salzen, destillirt sie darauf mit einer zur Abscheidung des Jods hinreichenden Menge Braunstein und verdichtet die übergehenden Joddämpfe in einer Reihe mit einander verbundener Vorlagen.

§. 172. Das Jod ist ein weicher, schwarzgrauer, graphitartig glänzender, krystallinischer Körper von 4,948 spec. Gewicht (bei + 17°); die durch langsame Sublimation erhaltenen oder aus Jodwasserstoffsäure abgeschiedenen Krystalle lassen deutlicher als die blättrig-krystallinische Masse des käuflichen Jods die rhombenoktaëdrische Form erkennen. Schon bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet es, so daß es den ihm eigenthümlichen etwas scharfen Geruch entwickelt; es schmilzt bei 107° und siedet bei 180°. Der Dampf zeichnet sich durch schön violette Färbung und durch großes spec. Gewicht aus; letzteres beträgt 8,716. Verdichtet er sich durch Abkühlen, so nimmt das Jod sogleich wieder krystallinische Form an. Beim Erhitzen von Jod an der Luft bemerkt man gewöhnlich oberhalb des violetten Dampfes die Bildung eines bräunlich-rothen Nebels,

welcher aus feinen Jodkryſtallen beſteht. 1 Theil Jod erfordert 7000 Theile Waſſer zu ſeiner Löſung; der Concentrationsgrad der bei gewöhnlicher Temperatur geſättigten bräunlich-gelben Löſung kann durch Gegenwart ſehr kleiner Mengen Chlorjod oder Jodwaſſerſtoffſäure bemerklich größer ſein, als der Löslichkeit des reinen Jods in reinem Waſſer entſpricht. Ausgezeichnete Löſungsmittel für Jod ſind: Alkohol, Aether, wäſſerige Jodkaliumlöſung, wäſſerige Jodwaſſerſtoffſäure, ferner verſchiedene ätheriſche Oele, Benzin, Schwefelkohlenſtoff, Chloroform. Die Auflöſung in den erſtgenannten Löſungsmitteln iſt braun gefärbt, diejenige in Benzin und Chloroform bläulich roth; die Schwefelkohlenſtofflöſung dagegen erinnert an die Farbe des Joddampfes, zugleich tritt dieſe Färbung ſo intenſiv hervor, daß man hieran und weil Schwefelkohlenſtoff mit wäſſerigen Jodgemiſchen geſchüttelt denſelben das Jod entzieht und ſich gefärbt zu Boden ſenkt, die Gegenwart ſehr kleiner Mengen Jod erkennen kann. Häufig benutzt man zu letzterem Zwecke auch Chloroform.

In dem allgemeinen chemiſchen Charakter iſt das Jod dem Chlor und Brom ähnlich, verbindet ſich auch wie jene beiden mit vielen anderen Elementen direct und bildet Verbindungen von gleichem Zuſammenſetzungstypus. Während ſeine Verbindung mit Waſſerſtoff die unbeſtändigſte iſt, ſind ſeine Sauerſtoffverbindungen die beſtändigſten. Die Pflanzenfarben bleicht es nicht, wirkt überhaupt auf organiſche Stoffe nicht kräftig zerſetzend, ſcheint ſich vielmehr mit manchen derſelben, namentlich mit den Membranſubſtanzen der pflanzlichen und thieriſchen Gewebe (es färbt dieſelben mehr oder minder andauernd braun) zu verbinden. Eine beſonders bemerkenswerthe Verbindung bildet Jod mit Stärke, und zwar ſowohl der urſprünglich in den Pflanzen geformt enthaltenen, wie der verkleiſterten und der in die lösliche Amidulinform umgewandelten. Die Verbindung iſt durch intenſiv und ſchön blaue bis blauviolette Färbung ausgezeichnet; ſie giebt ein Mittel an die Hand, durch Stärkekleiſter oder Amidulinlöſung kleinſte Mengen von Jod aufzufinden, ebenſo wie umgekehrt durch Jod allenthalben, beſonders bei mikroſkopiſchen Unterſuchungen, Stärke aufzufinden und als ſolche zu conſtatiren iſt. Zum Gelingen der Reaction iſt es nöthig, daß das Jod ſich im freien Zuſtande befinde, das Gemiſch nicht erwärmt, auch namentlich kein freies Chlor oder Brom vorhanden ſei. Wenn man Jod in einer Flüſſigkeit aufſucht, ſo muß man zunächſt die geeigneten Mittel, es in freien Zuſtand zu verſetzen, anwenden: iſt es als Jodmetall oder als Jodwaſſerſtoffſäure vorhanden, ſo genügt in den meiſten Fällen Zuſatz von Salpeterſäure, welche etwas Unterſalpeterſäure enthält; in einer Löſung von nicht mehr als 1 Theil Jod auf 500000 Theile Flüſſigkeit tritt bei niederer Temperatur die blaue Jodſtärkereaction noch deutlich hervor. Im Chiliſalpeter befindet ſich das Jod als Jodſäure; um ſie zu zerſetzen und das Jod daraus der Stärke- (oder in dieſem Falle beſſer der Schwefelkohlenſtoff-) Reaction zugänglich zu machen, übergießt man den Salpeter mit Salpeterſäure und bringt dann eine Zinnſtange in das Gemiſch; die

Wirkung beruht darauf, daß das Zinn auf die Salpetersäure und das aus dieser freigemachte Stickoxyd auf die Jodsäure zersetzend einwirkt.

Auf den thierischen Organismus übt das Jod eine, je nach der Menge und Verbindungsform giftige oder medicinisch heilkräftige Wirkung aus; letztere richtet sich besonders auf drüsige Organe. Verschiedene jodhaltige Mineralwässer und sonstige Arzneimittel hatten sich längst in diesem Sinne bewährt, ehe das Jod darin aufgefunden war.

Wenn von den technischen Anwendungen des Jods die Rede ist, so werden wir an eine der bewundernswürdigsten Erfindungen dieses Jahrhunderts, die Photographie erinnert, da diese sowohl in der zuerst von Daguerre ausgebildeten Form, wie auf ihrem gegenwärtigen Standpunkte des Jods als eines wesentlichen Hülfsmittels bedarf.

§. 173. Oxyde des Jods. Die Jodsäure, JO_3H, wird entweder durch directe Oxydation von Jod mit concentrirtester Salpetersäure dargestellt, durch Zersetzung ihres Kaliumsalzes oder indem man Chlor in Wasser leitet, welches Jod suspendirt enthält. Aus concentrirter wässeriger Lösung krystallisirt die Säure in farblosen sechsseitigen Tafeln; die Krystalle sind luftbeständig, von schwachem, an Jod erinnerndem Geruch, von 4,629 spec. Gewicht; in Wasser ist die Säure sehr leicht löslich; die Auflösung schmeckt sauer und herbe, Lackmuspapier wird davon erst geröthet, dann gebleicht; letzteres Verhalten beruht auf der Geneigtheit der Säure, an viele organische Stoffe und andere oxydirbare Substanzen Sauerstoff abzugeben. Hieraus erklärt sich auch das Freiwerden und Reagiren von Jod, wenn eine Lösung von Jodkalium, welche nicht frei von Jodsäure ist, mit einer Säure versetzt wird. Die trockene Säure, ebenso ihre Salze, im Gemenge mit brennbaren Substanzen erhitzt, verursachen Verpuffungserscheinungen. Jodsaures Natrium ist im Chilisalpeter enthalten. — Wird Jodsäure auf 170° erhitzt, so giebt sie ein Molekül Wasser ab und geht in ihr Anhydrid, J_2O_5, über. Letzteres ist ein weißes, krystallinisches Pulver von 4,48 spec. Gewicht, welches sich bei 300° in Jod und Sauerstoff zersetzt und in Wasser unter Bildung von Jodsäure löslich ist.

Die Ueberjodsäure, JO_4H, erhält man am besten durch Zersetzung ihres Silbersalzes mit heißem Wasser. Sie krystallisirt in farblosen, schief rhombischen Prismen, welche vermöge ihrer Leichtlöslichkeit in Wasser schon an der Luft zerfließen; auch sind sie in Alkohol und Aether löslich; die wässerige Lösung zersetzt sich bei raschem Abdampfen. Die Krystalle schmelzen bei 130° und zerfallen bei 200 bis 210° rasch in Wasser, Sauerstoff und Jodsäure-Anhydrid. In der Geneigtheit, in wässeriger Lösung oder beim Erhitzen mit oxydirbaren Substanzen an diese Sauerstoff abzugeben, resp. Verpuffungserscheinungen zu veranlassen, verhält sich die Ueberjodsäure wie die Jodsäure.

§. 174. Jodwasserstoffsäure, HJ. Jod und Wasserstoff vereinigen sich nicht direct mit einander. Die Darstellung der Säure geschieht ähnlich wie die der Bromwasserstoffsäure durch Zersetzung von Phosphorjodür mit Wasser. Ueber Quecksilber läßt sich das Gas nicht auffangen, da es durch das Metall zersetzt wird, indem sich Jodqueck-

silber und Wasserstoff bilden. Die Ansammlung in trockenen Flaschen geschieht durch Einführung des Entbindungsrohres auf den Boden der Flasche, aus welcher das Gas wegen seines großen specifischen Gewichtes die atmosphärische Luft verdrängt. Die wasserfreie Jodwasserstoffsäure ist ein farbloses, ähnlich wie Salzsäure stechend sauer riechendes, an der Luft weiße Nebel bildendes Gas von 4,42 spec. Gewicht. Bei gewöhnlicher Temperatur wird es durch einen Druck von ungefähr 6 Atmosphären zu einer Flüssigkeit verdichtet, welche bei — 51° krystallinisch erstarrt. Von Wasser wird es völlig absorbirt. Die wässerige Jodwasserstoffsäure erhält man am besten in der Weise, daß man fein zerriebenes Jod in Wasser suspendirt und Schwefelwasserstoff hindurchleitet, dessen Wasserstoff unter Abscheidung des Schwefels sich mit dem Jod verbindet; die sich bildende wässerige Jodwasserstoffsäure fördert den Proceß, indem sie Jod auflöst; ist letzteres verbraucht, was man an dem Verschwinden der braunen Färbung der Lösung erkennt, und eine dem auf diese Weise erreichbaren Concentrationsgrad der Jodwasserstoffsäurelösung entsprechende Menge verbraucht, so erwärmt man das Gemisch, bis das in der Lösung noch absorbirte Schwefelwasserstoffgas ausgetrieben ist, und filtrirt die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Schwefel ab. Die stärkste durch Destillation dargestellte Säure hat das spec. Gewicht 1,67, die bei 0° gesättigte Lösung das von 2,0. Die frisch bereitete wässerige Jodwasserstoffsäure ist farblos, in Berührung mit der Luft wird sie aber, indem sich durch Oxydation ihres Wasserstoffs Jod abscheidet, welches in der Flüssigkeit gelöst bleibt, braunroth; bei fortgesetztem Luftzutritt scheidet sich immer mehr Jod ab; kann die Flüssigkeit dasselbe nicht mehr gelöst enthalten, so bilden sich Jodkrystalle. Zu den bemerkenswerthesten Eigenschaften der Jodwasserstoffsäure gehört ihre Geneigtheit, ihren Wasserstoff an Sauerstoff abzugeben, was sich immer an der Freiwerdung von Jod zu erkennen giebt. Dadurch wirkt sie, besonders bei höherer Temperatur, als kräftiges Reductionsmittel, als welches sie besonders in der organischen Chemie vielfache Anwendung findet. Auch Jodsäure ist eine der durch Jodwasserstoffsäure leicht reducirbaren Verbindungen, woher es sich erklärt, daß ein Jodkalium, welches, wie es häufig der Fall ist, jodsaures Kalium enthält, beim Zusatz einer Säure zu der wässerigen Lösung freies Jod giebt.

Das Fluor.

Zeichen: Fl, Atomgewicht = 19.

§. 175. Das Fluor ist im isolirten Zustande noch nicht bekannt, da dasselbe, wie es scheint, von allen Elementen die größte Neigung besitzt, sich mit andern Körpern zu verbinden. Es nimmt aber unser Interesse schon darum in Anspruch, weil Verbindungen desselben, wenn auch meistens nur sparsam, doch allgemein in der Natur verbreitet sind. Der directe Nachweis seines allverbreiteten Vorkommens ist durch den

Mangel eines Reagens etwa von ähnlicher Empfindlichkeit, wie wir es in der Stärke für Jod besitzen, zwar sehr erschwert oder auch unmöglich gemacht; aber schon der Umstand, daß Fluorcalcium in den Knochen und Zähnen der Wirbelthiere enthalten ist, kann als ein sicherer directer Beweis für das Vorhandensein des Fluors auch in anderen Theilen des Thierkörpers, ferner in der Nahrung der Thiere, in den Pflanzen und in den Nahrungsquellen derselben, in den natürlichen Wässern, im Boden und in den verbreiteteren Gebirgsarten, gelten. Unter den fluorhaltigen Mineralien ist besonders der Flußspath, $Ca\,Fl_2$, zu nennen, welcher theils als inniger Gemengtheil (eingewachsen), theils abgesondert in Drusen- und Blasenräumen von körnigem Kalk, Granit, Glimmerschiefer, Porphyr, Gyps, buntem Sandstein, theils als Gangmasse auf Erz- und anderen Gängen, im Glimmerschiefer, Thonschiefer, Granit, Gneiß ꝛc. vorkommt; ferner der als Material zur Darstellung von Aluminium und zur Sodafabrikation verwandte Kryolith, $Al\,Fl_3 + 3\,Na\,Fl$, und der als Edelstein bekannte Topas. Der Apatit ist gewöhnlich fluorcalciumhaltig; der hauptsächlich aus phosphorsaurem Aluminium bestehende Wawellit enthält zugleich Fluoraluminium. — Nach übereinstimmenden Angaben verschiedener Beobachter sind Fluorverbindungen in dem Meerwasser, ebenso in den meisten Quell- und Flußwässern enthalten. In lebenden Körpern hatte man das Fluor zuerst für einen Bestandtheil der Knochen und Zähne erkannt; über die Mengenverhältnisse schwanken die Angaben noch sehr, was wohl hauptsächlich in dem Mangel einer zuverlässigen Methode der quantitativen Bestimmung kleinerer Mengen Fluor begründet ist. In fossilen Knochen hat man beträchtlich mehr Fluor gefunden als in denen der jetzt lebenden Thiere. In den Pflanzen ist Fluor besonders nachgewiesen in verschiedenen Equisetum-Arten, in Dactylis caespitosa, Elymus arenarius und im Zuckerrohr, also vorzugsweise in kieselreichen Gewächsen.

Da die bisherigen Versuche, das Fluor isolirt aufzusammeln, an seiner alle anderen Elemente übertreffenden Affinität zu den Stoffen, mit denen es bei seiner Freiwerdung in Berührung kam, gescheitert sind, so läßt sich von seinen Eigenschaften nichts Befriedigendes aussagen; die verschiedenen Angaben über das vermeintlich isolirte Fluor stimmen darin überein, daß es ein eigenthümlich riechendes, das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzendes Gas sei.

Verbindungen des Fluors mit Sauerstoff sind nicht bekannt. Die Wasserstoffverbindung, durch ihre Eigenschaft Glas zu ätzen ausgezeichnet, schließt sich ganz den Wasserstoffsäuren an, ebenso wie die Verbindungen des Fluors mit den Metallen ganz den Charakter der Haloïdsalze haben. Von den Metalloïden sind es außer Wasserstoff hauptsächlich Bor und Silicium, deren Verbindungen mit Fluor wir näher kennen.

Borfluorid (Fluorbor), BFl_3, bildet sich, wenn ein inniges Gemenge von 2 Theilen pulverisirtem Flußspath und 1 Theil Borsäure-Anhydrid in einem eisernen Rohre der Weißglühhitze ausgesetzt wird. Bei der leichter ausführbaren Darstellung des Borfluorids durch Erwärmen eines Gemenges von 2 Theilen Flußspath und 1 Theil Bor-

säure-Anhydrid mit 12 Theilen concentrirter Schwefelsäure in einem Glasgefäße erhält man ein Produkt, welches nicht frei von Fluorkiesel ist. Das Borfluorid ist ein an der Luft stark rauchendes, erstickend riechendes, farbloses Gas von 2,3 spec. Gewicht. Aus der Luft und anderen Stoffen, mit denen es in Berührung kommt, zieht es begierig Wasser an; ein Theil des Wassers löst 700 Raumtheile des Gases. Das spec. Gewicht einer solchen concentrirten Lösung ist = 1,77; dieselbe dunstet beim Erwärmen $^1/_5$ des Gases ab, stärker erwärmt giebt sie sodann Dämpfe, welche sich beim Erkalten zu einer Flüssigkeit von 1,58 spec. Gewicht verdichten (Fluorborsäure). Diese gleicht in ihrem äußeren Verhalten und in ihrer zerstörenden Wirkung auf organische Stoffe der Schwefelsäure. Beim Verdunsten der wässerigen Lösung scheidet sich Borsäure ab und es bildet sich Borfluorwasserstoffsäure, BFl_4H, welche sich beim Verdampfen der Auflösung in Borfluorid und Fluorwasserstoffsäure zersetzt.

Siliciumfluorid, $SiFl_4$, bildet sich beim Zusammentreten von pulverisirter Kieselsäure oder einer kieselsauren Verbindung (z. B. Glas) mit Flußspath und concentrirter Schwefelsäure. Es ist ein farbloses, eigenthümlich stechend riechendes, an der Luft weißen Nebel bildendes, bei sehr niedriger Temperatur und unter starkem Druck sich zu einer leicht beweglichen Flüssigkeit verdichtendes Gas von 3,574 spec. Gewicht; zersetzt sich mit Wasser in Berührung sogleich zu Kieselsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure, welche im Wasser gelöst bleibt, während die Kieselsäure sich gallertartig ausscheidet.

§. 176. Die Fluorwasserstoffsäure, Fl H. Die Bildung dieser Säure aus Fluorcalcium und Schwefelsäure erklärt sich analog derjenigen der Salzsäure aus Kochsalz oder einem anderen Chlormetall und Schwefelsäure. Zu ihrer Darstellung und Auffammlung müssen Gefäße aus Blei oder Platin angewandt werden, da die Säure auf diese Metalle keine Einwirkung ausübt. Leitet man den aus der Platin- oder Bleiretorte, worin ein Gemisch von Flußspathpulver und Schwefelsäure erwärmt wird, entwickelten Dampf in ein aus demselben Metall bestehendes, stark abgekühltes U-rohr, so verdichtet sich darin eine farblose, an der Luft stark rauchende, saure, stark ätzende Flüssigkeit von 0,9879 spec. Gewicht, welche bei + 19° siedet und bei — 34° noch nicht erstarrt. Das Gas wird von Wasser begierig absorbirt und giebt damit eine wässerige Säure, welche zu weiterem Gebrauche in Platin- oder Bleiflaschen, statt deren auch Kautschukflaschen dienen können, aufbewahrt werden muß.

Die interessanteste Eigenschaft der Fluorwasserstoffsäure (oder Flußsäure) ist die Energie, womit sie auf Kieselsäure oder kieselsaure Verbindungen, zu denen auch Glas gehört, einwirkt und worauf ihre Anwendbarkeit zum Glasätzen, desgleichen zum Aufschließen kieselsäurehaltiger Mineralien, beruht. Die Entdeckung der Kunst, mittelst eines Gemisches von Flußspath und starken Säuren Zeichnungen auf Glas zu ätzen, datirt schon von 1670, wo sie der Nürnberger Künstler Schwanhardt ausübte. Der chemische Vorgang bei der Wirkung der Flußsäure auf Kieselerde oder Silicate beruht auf der großen Affinität des Fluors

zum Silicium, besteht also darin, daß sich Siliciumfluorid und Wasser bilden:

$$Si\,O_2 + 4\,H\,Fl = Si\,Fl_4 + 2\,H_2\,O.$$

Da nun Siliciumfluorid sich mit überschüssigem Wasser zu Kieselsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure umsetzt, so werden diese Produkte sich bilden, wenn statt concentrirter Schwefelsäure eine verdünntere auf Flußspath wirkt. Ebenso bildet sich beim Eintragen von Kieselsäure in concentrirte Flußsäure Kieselfluorgas, während sie sich in verdünnter Flußsäure löst, indem die unter diesen Umständen frei gewordene Kieselerde gelöst bleibt und Kieselfluorwasserstoffsäure an und für sich löslich ist. Da der gewöhnliche Flußspath kieselerdehaltig ist, so entweicht bei der Darstellung der Flußsäure mit der letzteren zugleich Fluorkiesel und die wässerige Flußsäure ist kieselfluorwasserstoffsäurehaltig, was für die gewöhnlichen Verwendungen derselben ohne nachtheilige Bedeutung ist. Die Verunreinigung kann dadurch entfernt werden, daß man einer solchen wässerigen Säure Fluorkalium zusetzt, von dem dadurch gefällten Kieselfluorkalium die Flüssigkeit abgießt und nochmals destillirt. — Bei der Darstellung und dem Experimentiren mit Flußsäure ist Einathmung der Dämpfe sorgfältigst zu vermeiden, da dieselben leicht tödtlich wirken. — Das Glasätzen mit Flußsäure, was auch für den experimentirenden Chemiker werthvoll sein kann, sofern sich dadurch Graduirungen, Inschriften ꝛc. auf Glasapparaten leicht und ohne Beeinträchtigung der Festigkeit de. Glases bewerkstelligen lassen, geschieht, indem man die Glasfläche mit Wachs oder einem durch Auflösen von 6 Theilen Mastix, 1 Thei, Asphalt und 1 Theil Wachs in Terpentinöl bereiteten Firniß überziehtl mittelst einer Metallspitze die einzuätzenden Theilstriche, Worte oder Zeichnungen weggravirt und nun die Glasfläche entweder den Dämpfen der Säure aussetzt oder die wässerige Säure darauf wirken läßt; nach dem Wegnehmen des Ueberzugs erscheint alle Gravirung als Vertiefung im Glase; letztere ist nach Anwendung von Säuredämpfen matt, beim Gebrauche flüssiger Säure wird sie glatt. Nach demselben Princip verfährt man auch, um den Fluorgehalt von Knochen oder einer andern auf Fluor zu untersuchenden Substanz zu erkennen: diese wird in einem Platintiegel mit Schwefelsäure angerührt, der Tiegel mit einer mit Firniß überzogenen und gravirten Glasplatte bedeckt und vorsichtig erwärmt; war Fluor vorhanden, so findet man die Glasfläche nach dem Hinwegnehmen der Firnißschicht angeätzt.

§. 177. Die Kieselfluorwasserstoffsäure, $Si\,Fl_6\,H_2 = Si\,Fl_4 + 2\,Fl\,H$. Die Bildung dieser Säure aus Siliciumfluorid und Wasser sowie aus Kieselsäure und wässeriger Flußsäure wurde schon im vorigen §. erwähnt. Die Darstellung der wässerigen Lösung pflegt so zu geschehen, daß man das aus einem Glaskolben, worin sich ein Gemenge von Glaspulver, Flußspath und Schwefelsäure befindet, entwickelte Fluorkieselgas in einen Glascylinder leitet, auf dessen Boden sich Quecksilber und darüber Wasser befindet; das Entbindungsrohr führt bis unter das Quecksilber, damit durch die beim Zusammenkommen des Fluorkiesels mit Wasser sich bildende Kieselgallerte die Mündung des Entbindungs-

rohrs sich nicht verstopfen könne. Man kann das Hindurchleiten von Fluorkiesel durch das Wasser fortsetzen, bis das Wasser das Anderthalbfache seines Gewichts von dem Gase aufgenommen und sich in eine dicke, an der Luft rauchende Gallerte verwandelt hat; wird diese abgepreßt, so bleibt die Kieselerde in dem Preßtuche, die abgepreßte Flüssigkeit ist nach dem Filtriren eine klare, starksaure Lösung von Kieselfluorwasserstoffsäure, welche das Glas nicht angreift und daher in Glasgefäßen aufbewahrt werden kann. Versucht man sie über einen gewissen Concentrationsgrad einzudampfen, so zerfällt sie in Fluorkiesel und Fluorwasserstofffäure, weshalb, wenn die Verdampfung in Glasgefäßen geschieht, diese angefressen werden.

Die Kieselfluorwasserstofffäure ist eine zweibasische Säure und giebt gut charakterisirte Salze. Auffallend ist es und zu analytischen Zwecken anwendbar, daß ihre Verbindungen mit den Alkalimetallen unlöslich sind, während die sonstigen Alkalisalze sich durch Löslichkeit auszeichnen. Auf der Unlöslichkeit der Baryumverbindung gegenüber der Löslichkeit des Kieselfluorstrontiums beruht ein Mittel, diese beiden alkalischen Erden von einander zu trennen.

Das Cyan.

$C_2 N_2$.

§. 178. Obschon das Cyan ein zusammengesetzter Körper ist, so motivirt sich seine Aufnahme in die Reihe der Metalloïde durch die große Uebereinstimmung, welche sein chemischer Charakter sowie seine Verbindungen mit denen der Halogene darbieten. Für die Geschichte der Wissenschaft ist das Cyan dadurch sehr bedeutungsvoll geworden, daß man an ihm das erste Beispiel eines zusammengesetzten Körpers kennen lernte, worin die Elemente zu einem Ganzen verschmolzen sind, welches in dieser Zusammenfassung dem Wasserstoff, den Metallen und anderen Elementen ganz so gegenübersteht, als wäre es selbst ein Element. Während das Cyan sich den Elementen der Chlorgruppe anreiht, werden wir später an dem Ammonium, NH_4, einen den Alkalimetallen sich anschließenden Atomcomplex, besonders aber in der organischen Chemie Verbindungen aus Kohlenstoff und Wasserstoff kennen lernen, welche sich in ganz ähnlicher Weise verhalten.

Das Cyan wurde 1815 von Gay-Lussac entdeckt: er wies nach, daß die Blausäure sauerstofffrei und in ihrer Zusammensetzung dem Schwefelwasserstoff, der Chlorwasserstofffäure ꝛc. entsprechend, nämlich die Wasserstoffverbindung eines zwar aus Kohle und Stickstoff zusammengesetzten, aber in seinem Verhalten gegen Metalle und Wasserstoff die Rolle eines Elementes übernehmenden Körpers sei, den er darum auch als ein zusammengesetztes Radical bezeichnete. Die Isolirung des Cyans gelang ihm durch ein der Abscheidung von Sauerstoff aus Quecksilber analoges Verfahren, nämlich durch Erhitzen des Cyanquecksilbers.

Den Namen (von κύανος, blau) Cyanogène, später zu Cyan abgekürzt, erhielt es nach der Farbe des (zu Anfang des 18. Jahrhunderts von dem Farbenfabrikanten Diesbach in Berlin entdeckten) Berlinerblaus, welches nun als eine den Haloïdsalzen vergleichbare Eisenverbindung des Cyans erkannt wurde, während bis dahin die danach auch benannte Blausäure als das färbende Princip in dem Berlinerblau und verwandten Verbindungen gegolten hatte.

Als in der Natur vorkommend ist das Cyan bis jetzt noch nicht nachgewiesen. Kohlenstoff und Stickstoff können sich zwar direct mit einander verbinden, es ist dazu aber immer sehr hohe Temperatur und Mitwirkung eines dritten Stoffes erforderlich, welcher dem zu bildenden Cyan, indem es sich mit demselben verbindet, die nöthige Beständigkeit verleiht. Von einem weißglühenden Gemenge eines kohlensauren Alkalis mit Kohle wird freies Stickstoffgas gebunden, so daß eine Verbindung von Cyan mit dem betreffenden Alkalimetalle entsteht. Der hierzu erforderliche Hitzegrad ist derselbe, bei welchem aus jenem bei Abschluß der Luft erhitzten Gemische Alkalimetall frei wird. Minder hoch braucht die Temperatur zu sein, wobei Stickstoff durch Kalium oder Natrium und Kohle gebunden wird; leitet man ein Gemisch von Stickstoff und dem Dampfe eines dieser Metalle über stark rothglühende Kohle, so findet man nachher in dieser Cyanmetall. — Ist der Stickstoff schon anderweitig chemisch gebunden, so überträgt er sich relativ leicht auf Kohlenstoff; es können daher die mannigfaltigsten Stickstoffverbindungen als Material zur Gewinnung von Cyanverbindungen dienen. Wenn Cyankalium und cyansaures Kalium sich bei Hohofenprocessen bilden, so rührt der dazu verwendete Stickstoff nicht von der Gebläseluft, sondern aus dem Brennmaterial her, welches stets stickstoffhaltig ist. Cyan bildet sich ferner beim Erhitzen von Oxamid sowie von ameisensaurem Ammonium (letzteres zersetzt sich in Blausäure und Ammoniak). Wird Ammoniakgas über glühende Kohlen geleitet, so entsteht Cyanammonium. Aus dieser Wirkung des Ammoniaks auf Kohle oder brennbare kohlenstoffhaltige Gase erklärt sich u. a. der Gehalt des Ammoniakwassers der Leuchtgasfabriken an Cyanammonium. Ist bei solchen Vorgängen zugleich kohlensaures Kalium vorhanden, so bildet sich Cyankalium. Dasselbe entsteht auch, wenn stickstoffhaltige organische Verbindungen oder die aus denselben dargestellte (stickstoffhaltige) Kohle mit einem Alkali geglüht werden; hierauf gründet sich die fabrikmäßige Darstellung der Cyanverbindungen (für welche meistens das Cyaneisenkalium oder Blutlaugensalz als Ausgangspunkt dient). Vollständiger und leichter als durch kohlensaures Kalium wird durch metallisches Kalium der Stickstoff organischer Substanzen zur Bildung von Cyankalium verwendet; dies giebt ein leicht zu handhabendes Mittel, um zu erkennen, ob eine Verbindung stickstoffhaltig sei: man erhitzt eine getrocknete kleine Probe derselben in einem Glasrohr mit einem Stückchen Kaliummetall und untersucht dann den Rückstand, ob sich Cyankalium darin befindet; die kleinsten Mengen desselben markiren sich sehr stark durch die blaue Farbe des Berlinerblaus, welches zum Vorschein kommt, wenn man die Probe in Wasser

löst, mit etwas Eisenoxyd- Oxydullösung versetzt und das Gemisch sodann mit Salzsäure schwach übersättigt. — Endlich geben auch die Oxyde des Stickstoffs leicht ihren Stickstoff her zur Bildung von Cyanverbindungen, indem sie mit überschüssiger Kohle oder organischen Substanzen und kohlensaurem Kalium geglüht werden. Daher ist z. B. der Rückstand vom Verpuffen eines Gemenges von Weinstein oder einem andern pflanzensauren Kalisalze mit Salpeter cyankaliumhaltig. Platinschwamm kann hierbei ebenso wie bei Gemengen von Ammoniak und brennbaren kohlenstoffhaltigen Gasen die Bildung des Cyans sehr begünstigen und namentlich die Gegenwart eines fixen Alkalis entbehrlich machen: leitet man z. B. ein Gemenge von Stickoxydgas und Elaylgas durch ein glühendes Rohr, worin sich Platinschwamm befindet, so ist unter den entweichenden Produkten Cyanammonium enthalten. — Endlich ist noch der Bildung von Cyanverbindungen durch Einwirkung wässeriger oxydirender Gemische auf eiweißartige Substanzen zu erwähnen.

§. 179. Die Darstellung des freien Cyans geschieht am bequemsten nach der schon von Gay-Lussac angewandten Methode, nämlich durch Erhitzen trockenen Cyanqueckſilbers, welches bei erhöhter Temperatur in Cyangas und Queckſilber zerfällt, sich also analog dem Queckſilberoxyde verhält. Ein Theil des Cyans erleidet jedoch eine Umwandlung in das ihm isomere (gleich zusammengesetzte) Paracyan, $(CN)^x$, welches in der Retorte als lockere braune Substanz zurückbleibt. Die Auffammlung des entweichenden Cyangases muß über Queckſilber, nicht über Wasser, geschehen, da das Cyan in Wasser reichlich löslich ist.

Das Cyan ist ein farbloses, stechend und betäubend riechendes Gas von 1,803 spec. Gewicht. Es gehört zu den coërciblen Gasen: bei gewöhnlicher Temperatur bedarf es einer Zusammendrückung auf $^1/_4$ bis $^1/_5$ seines Volums, oder unter dem einfachen Atmosphärendrucke der Erkaltung auf — 25°, um tropfbar flüssig zu werden. Befindet sich in dem einen Schenkel eines hinreichend starkwandigen, knieförmig gebogenen, an beiden Enden zugeschmolzenen Glasrohres trockenes Cyanqueckſilber und erhitzt man dasselbe bis zu der Temperatur, wobei es sich in Cyan und Queckſilber zersetzt, während der andere abwärts gebogene Schenkel stark abgekühlt ist, so sieht man in der Spitze des letzteren die Anſammlung tropfbar flüssigen Cyans. Man kann dasselbe später jeden Augenblick wieder zum Vorschein bringen, indem man das durch Paracyan markirte Ende, in welchem bei dem ersten Versuche das Cyanqueckſilber zersetzt wurde, in der warmen Hand hält, während das andere Ende in kaltes Wasser getaucht oder mit Schwefeläther betröpfelt ist. Das tropfbare Cyan ist farblos, sehr dünnflüssig, von 0,866 spec. Gewicht, Nichtleiter der Elektricität; bei — 34° bis — 35° erstarrt es zu einer strahlig krystallinischen Masse. Das Cyangas ist in Wasser, noch leichter in Alkohol löslich: 1 Vol. Wasser löst $4^1/_2$ Voll., 1 Vol. Alkohol 23 Voll.; die wässerige Lösung schmeckt und riecht stechend.

An der Luft entzündet verbrennt das Cyangas mit schön purpurrother Flamme. 1 Maß Cyangas und 2 Maß Sauerstoffgas sind ein durch den elektrischen Funken, ebenso durch erhitzten Platinschwamm ent-

zündbares explosives Gemisch; es bedarf noch eines Zusatzes von Knallgas, damit die Verbrennung des Cyans in diesem Gemische, deren Produkte Kohlensäure und Stickstoff sind, vollständig sei. Bei sehr hoher Temperatur, sowie bei andauerndem Hindurchleiten des elektrischen Funkens, zerfällt es in seine Bestandtheile. Chlor wirkt vollkommen trocken auf Cyangas nicht ein; bei Gegenwart von Feuchtigkeit bilden sich besondere Produkte, unter denen Chlorkohlenstoff und Chlorstickstoff zu sein scheinen. — Die wässerige Lösung des Cyans färbt sich nach einiger Zeit erst gelb, dann braun; es bilden sich darin Kohlensäure, Blausäure, Oxalsäure, Ammoniak, Harnstoff und ein brauner humusartiger Körper (Azulmsäure). Aehnliche Zersetzungsprodukte bilden sich, jedoch langsamer, in der weingeistigen Lösung. — In Affinität zu Metallen steht das Cyan den Metalloïden der Chlorgruppe weit nach; direct verbindet es sich nur mit Kalium und Natrium. Gegen Alkalien verhält es sich ähnlich wie Chlor: es bildet sich Cyanmetall und cyansaures Salz. Die Verbindungen des Cyans mit den Alkalimetallen zerfallen bei anhaltendem Kochen ihrer wässerigen Lösung unter Bindung der Elemente des Wassers in Ammoniak und ameisensaures Salz.

Das Cyan verbindet sich mit vielen Elementen, von denen später, großentheils erst in der organischen Chemie die Rede sein kann. Hier haben wir nur noch seine Verbindung mit Wasserstoff zu betrachten.

§. 180. Die Cyanwasserstoffsäure (Blausäure), C N H. Dieselbe kommt in der Natur nicht fertig gebildet vor, außer sofern das in allen Theilen der zu den Familien der Prunus- und Amygdalus-Arten gehörigen Pflanzen und in manchen Spiraea-Arten enthaltene Amygdalin durch seine Zersetzung Blausäure bildet, welche schon in der lebenden Pflanze auftreten kann, wenn auch die beim Destilliren der Blätter von Prunus Laurocerasus, oder der mit Wasser gequetschten bittern Mandeln, Kirsch- und Pflaumenkerne ꝛc. auftretende Blausäure zum größten Theile erst in Folge der Einwirkung des Wassers auf das blosgelegte Amygdalin und das begleitende als Zersetzungsferment wirkende Emulsin gebildet wird. Die Entstehung von Blausäure beobachtet man bei manchen chemischen Processen, wobei auch anderweitige Verbindungen des Cyans auftreten. Dahin gehört die Einwirkung von Salpetersäure oder niedrigerer Oxyde des Stickstoffs auf organische Verbindungen; besonders häufig entsteht hierbei Cyanammonium. Ueberhaupt bildet sich die Blausäure sehr häufig bei der Zersetzung organischer Verbindungen.

Die Darstellung der Blausäure geschieht in analoger Weise wie die der Salzsäure, durch Zersetzung von Cyanmetallen mit einer stärkeren Säure. Gewöhnlich benutzt man zur Darstellung der wässerigen Säure das gelbe Blutlaugensalz. Man destillirt 10 Theile dieser Verbindung mit einem Gemisch von 7 Theilen Schwefelsäure und 14 Theilen Wasser aus einer mit dem Schnabel schräg aufwärts gerichteten Retorte, welche mit dem Kühlgefäß, worin sich die Dämpfe verdichten sollen, so verbunden ist, daß ein Glasrohr mit dem einen Ende durch den die Schnabelmündung der Retorte verschließenden Kork bis etwa in den Hals der

Retorte hineingeht, das andere Ende in den Kühler luftdicht eingepaßt ist; die Destillation wird fortgesetzt, bis der Inhalt der Retorte sich dem Trockenwerden nähert. Die so erhaltene wässerige Blausäure zeigt sich vermöge geringer Verunreinigung mit Schwefelsäure, welche mit überging und Ameisensäure, welche sich bildete, weit haltbarer, als eine ganz reine Flüssigkeit; letztere zersetzt sich alsbald unter Abscheidung eines braunen paracyanartigen Körpers. Wasserfreie Blausäure erhält man, indem man die Dämpfe durch ein auf 30° erwärmtes, mit Chlorcalcium gefülltes Rohr leitet und in mit Eis stark gekühlten Gefäßen verdichtet.

Die wasserfreie Blausäure ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von 0,697 spec. Gewicht (bei 18°); ihr Siedepunkt liegt bei 27°, weshalb sie bei gewöhnlicher Temperatur lebhaft verdampft. Mit Wasser mischt sie sich in allen Verhältnissen. Ihr Dampf wirkt in Mengen, welche den Organismus nicht gerade tödten, eingeathmet, stark betäubend. Ebenso wirkt die flüssige Säure in die Blutcirculation gebracht, schon in sehr kleinen Dosen als ein heftiges Gift, das in der Schnelligkeit seiner tödtlichen Wirkung kaum von einem andern übertroffen wird. Mit der Verdünnung durch Wasser mindert sich die das Leben vernichtende Gewalt, aber auch Mischungen vom Gehalte nur weniger Procente dürfen noch zu den stärkeren narkotischen Giften zählen. Die wässerige Blausäure schmeckt stark bitter und erinnert im Geschmack sowohl als Geruch an bittere Mandeln. Sich selbst überlassen, auch bei Abschluß von Licht und Luft, setzen sich die Bestandtheile der Blausäure sehr bald zu neuen Verbindungen um, erkennbar an der eintretenden dunklen Färbung und der Abscheidung schwarzbrauner Massen. Der Dampf der Blausäure entzündet sich leicht und verbrennt an der Luft zu Kohlensäure, Wasser und Stickstoff. Ein Gemenge von Blausäuredampf und Sauerstoffgas verpufft, wenn der elektrische Funke hindurchschlägt, und es bildet sich neben den zuvor genannten Verbindungen etwas Salpetersäure. Von anderweitigen Zersetzungen der Blausäure wird in der organischen Chemie die Rede sein.

Die Blausäure ist eine schwache einbasische Säure und giebt mit den Metalloxyden Cyanide, verhält sich also in dieser Beziehung ganz so wie die übrigen Wasserstoffsäuren.

Zweiter Abschnitt.

Die Metalle.

§. 181. Das Wort Metall leitet man allgemein aus dem Griechischen her und zwar von μετ' ἄλλα, nach einander (mit Bezug auf die Aufeinanderfolge der erzführenden Gänge). Der beschränkende Begriff von den Metallen, wonach sie sich außer dem eigenthümlichen Glanz zugleich durch Festigkeit und Geschmeidigkeit auszeichnen sollen, geht vom Alterthume bis zum Mittelalter, wo man die spröden Metalle (Wismuth, Antimon, Zink ꝛc.) wenigstens für Halbmetalle erklärte; diesen Begriff dehnte man später aber auch auf Schwefelmetalle und andere metallische Verbindungen aus. Welch' großes Gewicht man in früherer Zeit dem Aggregatverhalten der Körper für ihre chemische Classification beilegte, zeigt sich besonders deutlich am Quecksilber, welches erst gegen Ende des vorigen Jahrhunderts, nachdem man es im gefrorenen Zustande beobachtet hatte, anfing, als ein wirkliches Metall angesehen zu werden. Die durch Humphry Davy 1807 geschehene Entdeckung der Alkalimetalle nahm auch noch den bis dahin den Metallen beigelegten Charakter des größeren specifischen Gewichts aus dem Begriffe weg, und an die dadurch gegebene vollkommene Kenntniß von den Elementen knüpfte sich die seitdem maßgebende Unterscheidung derselben in Metalle und Nichtmetalle, welche letzteren Berzelius zuerst 1811 als Metalloïde zu bezeichnen vorschlug.

Soll eine bestimmte Definition von Metall gegeben werden, so sagen wir: man verstehe darunter diejenigen Elemente, welche sich durch das Zusammensein von drei Eigenschaften auszeichnen, nämlich des metallischen Glanzes, guten Wärme- und guten Elektricitäts-Leitungsvermögens. Da dies physikalische Eigenschaften sind, so würde der hieraus entnommene Begriff den Chemiker nur dann wahrhaft befriedigen können, wenn ein gewisser innerer nothwendiger Zusammenhang derselben mit der chemischen Natur der Körper nachgewiesen werden könnte. Solcher Nachweis wird aber schwerlich geliefert werden können; es tritt vielmehr an manchen Beispielen eclatant hervor, daß verschiedene Stoffe bei großer Aehnlichkeit in den physikalischen Eigenschaften chemisch weit auseinander fallen und umgekehrt solche, welche in letzterer Beziehung eng zusammen

gehören, physikalisch sich höchst ungleich verhalten. Aber auch selbst die chemischen Eigenschaften allein genommen bereiten uns Schwierigkeiten, je nachdem hierin die eine oder die andere Seite wichtiger erscheint. Nach dem auf den physikalischen Eigenschaften beruhenden Eintheilungsprincipe z. B. muß das Antimon entschieden zu den Metallen verwiesen werden; vom Arsen kann es, da bei diesem Elemente das Wärme- und Elektricitätsleitungsvermögen demjenigen der Metalle nachsteht, zweifelhaft sein, wo wir es einreihen sollen, wie ja auch Berzelius es zu den Metallen zählte, während es jetzt allgemein unter die Metalloïde gerechnet wird. Chemisch stehen Arsen und Antimon einander so nahe, daß man sie bei einer nach diesem Motive, und zwar auch nach einer mehrseitigen Anwendung desselben, geordneten Gruppirung nicht aus einander reißen darf. Phosphor, ein unzweifelhaftes Metalloïd, steht chemisch dem Arsen zu nahe, um von diesem getrennt werden zu können; es müßte daher entweder der Phosphor, indem er in die unmittelbare Nähe des bei den Metallen untergebrachten Antimons kommt, oder letzteres, indem es um des Phosphors willen zu den Metalloïden mit herbeigezogen wird, den ganzen Metall- und Metalloïd-Begriff zu Schanden machen. Der Phosphor erinnert uns wieder an den Stickstoff. Beide sind ihren äußeren Eigenschaften nach entschieden Metalloïde; nach der chemischen Seite hin haben sie gleich dem Arsen und Antimon als dreiwerthige Elemente und nach allen hieraus sich herleitenden Beziehungen große Aehnlichkeit unter einander; sollte aber die Affinität zum Sauerstoff, Chlor, Schwefel ihre Stellung entscheiden, so würden sie als nicht zusammengehörig angesehen werden müssen. Es ist daher begreiflich, daß das eine oder andere Princip, wonach man die Metalle eintheilen will, nach gewissen Seiten unhaltbar erscheint, also nicht unbedingt befriedigt. Die schon bei den arabischen Chemikern angenommene und für das praktische Bedürfniß nahe liegend erscheinende Eintheilung in edle und unedle Metalle bringt in jeden der beiden engeren Kreise Metalle zusammen, welche nach ihrem Verhalten zum Sauerstoff bei erhöhter Temperatur ähnlich sind, nach anderen Beziehungen aber stehen vielfach edle und unedle Metalle einander näher als z. B. Silber und Platin. Ebensowenig befriedigt die aus dem Unterschied der specifischen Gewichte entnommene Eintheilung in Leicht- und Schwermetalle.

Für den agriculturchemischen Standpunkt bietet nur der kleinere Theil der Metalle Interesse dar, und dieses knüpft sich weniger an die Metalle als solche, d. h. im freien reguliniſchen Zustande, als vielmehr an die Oxyde und Salze. Es genügt uns daher die Eintheilung in 4 Gruppen: die Oxyde der ersten sind die Alkalien, der zweiten die alkalischen Erden, der dritten die eigentlichen Erden und die vierte Gruppe umfaßt alle übrigen oder die sogenannten Schwermetalle.

Die physikalischen Eigenschaften der Metalle.

§. 182. Diese bedingen die technische und überhaupt praktische Anwendung der Metalle; bei einigen ist diese so universell und be-

deutungsvoll, daß man mit ihrem Namen ganze culturgeschichtliche Perioden des Menschengeschlechtes bezeichnen kann. Es darf in dieser Beziehung nur an das Kupfer mit gewissen Legirungen desselben als das Material zu Ackergeräthen, Schmuck und Waffen bei den aus dem ersten rohen Culturzustande herausgetretenen Völkern und an das ihm folgende, zu weit höherer Bedeutung gelangte Eisen erinnert werden. Daß das Gold allgemeines Tauschmittel der Menschheit von alter Zeit her war und auch für die Zukunft bleiben wird, verdankt es neben der dabei allerdings wesentlich mit in Betracht kommenden Seltenheit seinen Eigenschaften, durch welche es vor dem mit ihm als edles Metall, also nach der chemischen Seite hin concurrirenden Platin und einzelnen Begleitern des letzteren den Vorrang behauptet. Ebenso läßt sich bei jedem anderen nutzbaren Metalle die Art und der Umfang seiner praktischen Anwendung zum nicht geringen Theile aus einzelnen oder mehreren besonderen physikalischen Eigenthümlichkeiten und aus der Combination mehrerer derselben nachweisen.

Schmelzbarkeit. Alle Metalle, mit Ausnahme des Quecksilbers, sind bei gewöhnlicher Temperatur fest. In der Schmelztemperatur sind die weitesten Temperaturgrenzen von — 39,4°, dem Schmelzpunkte des Quecksilbers, bis zu den nur durch das Knallgasgebläse erreichbaren Temperaturgraden hinauf, welche wir zum Schmelzen des Platins gebrauchen, vertreten. Nachstehende Tabelle giebt darüber eine die wichtigsten Metalle und einige Metalllegirungen umfassende vergleichende Zusammenstellung:

Name des Metalls resp. der Legirung	Schmelztemperatur	Name des Metalls resp. der Legirung	Schmelztemperatur
Quecksilber	— 39,4° C.	Zink	412° C.
Kalium	+ 62,5 "	Antimon	430 "
Wood's Legirung aus 8 Thln. Wismuth, 2 Zinn, 4 Blei, 2 Cadmium .	70 "	Aluminium	700 "
		Bronze	900 "
		Silber	1000 "
Natrium	90 "	Kupfer	1100 "
Rose's Legirung aus 2 Wismuth, 1 Zinn, 1 Blei	93,7 "	Gold	1200 "
		Kobalt	1500 "
Legirung von 63 Zinn und 37 Blei	181 "	Nickel	1500 "
		Weißes Gußeisen . .	1400—1500 "
Zinn	228 "	Graues " . . .	1500—1600 "
Wismuth	264 "	Stahl	1600—1800 "
Cadmium	315—16 "	Schmiedeeisen . . .	1800—2000 "
Blei	334 "	Platin	2500 "

Ein Beispiel von Ueberschmelzung, worunter man die Erscheinung versteht, daß ein Körper unter Vermeidung aller Erschütterung unter seine Schmelztemperatur erkaltet werden kann, ohne zu erstarren, hat man unter den Metallen am Zinn beobachtet.

Die latente Schmelzwärme des Queckſilbers iſt = 2,83, des Bleis = 5,37, des Wismuths = 12,64, des Cadmiums = 13,6, des Zinns = 14,25, des Silbers = 21,1, des Zinks = 28,13.

Die meiſten Metalle gehen beim Schmelzen ebenſo wie Eis unmittelbar aus dem feſten in den flüſſigen Aggregatzuſtand über. Anders verhalten ſich Kalium, Natrium, Eiſen, Nickel und Platin; dieſe werden vor dem Schmelzen plaſtiſch weich und beſitzen dadurch die für die techniſche Verarbeitung des Eiſens ſo höchſt wichtige Eigenſchaft der Schweißbarkeit, vermöge deren zwei getrennte Stücke bei einem die Schmelztemperatur noch bei weitem nicht erreichenden Hitzegrade durch geeigneten Druck zu einem homogenen Ganzen verarbeitet werden können und das Metall überhaupt den zu vielſeitiger Verarbeitung nöthigen Grad von Plaſticität zeigt.

Kryſtallinität. An den meiſten Metallen läßt ſich auf der Bruchfläche oder an der durch Säuren angeätzten Oberfläche deutlich kryſtalliniſche Structur wahrnehmen und je nach der Art derſelben erſcheinen ſie blättrig, körnig oder zackig. Einzelne ausgebildete Kryſtalle erhält man von manchen Metallen bei langſamer Abſcheidung derſelben aus wäſſeriger Löſung, alſo auf ähnliche Weiſe, wie wir uns die als Mineralien vorkommenden Kryſtalle des Goldes, Silbers, Kupfers ꝛc. entſtanden denken, oder indem man eine größere Maſſe des geſchmolzenen Metalls langſam erkalten läßt, und nachdem die Erſtarrung an der Oberfläche und an der Gefäßwandung begonnen hat, die erſtarrte Decke durchbricht und den noch flüſſigen Theil ausgießt. Die Kryſtalle des Goldes, Silbers, Queckſilbers, Kupfers, Bleis, Cadmiums, Eiſens, Platins, Nickels gehören dem regulären Kryſtallſyſteme an; Wismuth und Antimon kryſtalliſiren hexagonal, Zinn quadratiſch; Zink kann ſowohl in der regulären als hexagonalen Form auftreten. Die hexagonale Form ſcheint Sprödigkeit zu bedingen; ſollte es daher richtig ſein, was vom Eiſen behauptet iſt, daß es auch dimorph ſei und durch anhaltende Erſchütterung veranlaßt werden kann, hexagonal zu werden, ſo würde ſich hieraus die Wandelbarkeit ſeiner Feſtigkeit erklären.

Flüchtigkeit. Mehrere Metalle, darunter Queckſilber, Kalium, Natrium, Cadmium, Zink, kochen bei Temperaturen, welche die mehr oder minder genaue Beſtimmung des Siedepunktes, mindeſtens die deutliche Wahrnehmung der Erſcheinung des Siedens geſtatten, ſo daß ſie ſich mit den gewöhnlichen Erhitzungsmitteln deſtilliren laſſen; auch beruht hierauf die Art, wie ſie aus ihren Erzen oder ſonſtigen Verbindungen reguliniſch dargeſtellt werden. Bei andern liegt der Siedepunkt ſo hoch, daß ſie der Hitze des Knallgasgebläſes oder mindeſtens einer durch Hinzuſtrömen von Sauerſtoffgas unterſtützten Verbrennungstemperatur bedürfen, um die Erſcheinung des Siedens zu zeigen, z. B. Wismuth, Antimon, Blei, Zinn; auch beim Silber, Gold und Platin bemerkt man vor dem Knallgasgebläſe Verflüchtigung und kann dieſe an der Gewichtsverminderung noch deutlicher beſtätigen. Es ſcheinen alſo alle Metalle bei hinreichend hoher Temperatur flüchtig zu ſein. Die Conſtanz der leicht erreichbaren Siedetemperatur des Queckſilbers (360°), ebenſo des

Zinks (1040°) läßt sich zur Einhaltung eines für wissenschaftliche Zwecke erwünschten bestimmten höheren Hitzegrades nutzbar machen.

§. 183. Die Härte oder den Widerstand, welchen ein Körper der die Verschiebung seiner Theile erstrebenden Kraft entgegenstellt, welcher also beim Ritzen, Feilen, Schneiden, Bohren, Drehen, Hobeln zu überwinden ist, läßt sich vergleichend gegen diejenige eines bestimmten Metalls, welches dafür als Einheit angenommen ist, ausdrücken. Setzen wir die Härte des Bleis = 1, so zeigt sie sich, nach Calvert und Johnson, für Zinn 1,73, Wismuth 3,34, Cadmium 6,95, Gold 10,7, Zink 11,7, Silber 13,3, Aluminium 17,3, Kupfer 19,3, Platin 24, Schmiedeeisen 60,7, ungehärteten Stahl 61,4, graues Roheisen 64, Messing 27 bis 38, Bronze aus 1 Kupfer und 9 Zinn = 5,5, dieselbe aus 2 Kupfer und 8 Zinn = 8,5, dieselbe aus $84\frac{1}{3}$ Kupfer und $15\frac{2}{3}$ Zinn = 58,7, Zink-Zinnlegirungen = 4 bis 8, Blei-Antimonlegirungen = 4 bis 11,7, Blei-Zinnlegirungen = $1\frac{1}{3}$ bis $2\frac{2}{3}$. Bei einem und demselben Metalle oder Metallgemische wird die Härte durch Auswalzen, Hämmern, Drahtziehen ꝛc. vermehrt, besonders bei Messing, Eisen und Platin, ferner durch schnelles Erkalten nach dem Glühen, was ja bekanntlich beim Stahl in so ausgezeichnetem Grade der Fall ist.

Festigkeit. Je nachdem durch Zug, Druck, Biegung oder Drehung eine Kraft den Zusammenhang der Theile eines Körpers aufzuheben sucht, nennen wir die diesen Kräften widerstehende Cohäsionskraft absolute Festigkeit (Zugfestigkeit), rückwirkende Festigkeit (Druckfestigkeit), relative Festigkeit (Bruchfestigkeit) und Drehungs- oder Torsionsfestigkeit. Die genauesten Ermittelungen liegen über die absolute oder Zug-Festigkeit vor und hat sich dabei zugleich herausgestellt, daß die übrigen Festigkeiten damit im Zusammenhange stehen.

Die Ermittelung geschieht, indem man die auf ihre Festigkeit zu prüfenden vertical gerichteten Stäbe oder Drähte an dem oberen Ende einspannt und am unteren Ende so viel Gewicht anhängt, bis sie zerreißen. Die Zugfestigkeit ist von der Länge der Drähte unabhängig, wächst aber mit dem Durchmesser. Die Metalle erleiden beim Ausziehen zu Draht eine Verdichtung; ein Draht zeigt daher größere Festigkeit als ein gegossener Stab desselben Materials und gleichen Durchmessers, und bei Drähten von verschiedenem Durchmesser ist die Festigkeit nur annähernd den Querschnitten proportional. Einen für jeden Fall durch Rechnung anwendbaren Zahlen-Ausdruck für die Zugfestigkeit giebt uns die Anzahl Kilogramme, wodurch ein Draht von 1 Quadrat-Millimeter Querschnitt zerrissen wird; finden wir also z. B. in der betreffenden Tabelle für Draht-Eisen die Zahl 62, so würde danach ein Eisendraht von 5 Quadrat-Millimeter Querschnitt erst bei einer Zugkraft gleich dem Gewichte von 5×62 oder 310 Kilogramm zerreißen. Die absolute Festigkeit des Schmiedeeisens ist = 40, die des Gußeisens dagegen nur 14. Diejenige des gewöhnlichen Stahls ist = 88, des gehärteten Gußstahls = 107, des Messingdrahtes = 53, des Kanonenmetalls = 25, des gehämmerten Kupfers = 23, des Holzes = 9, der Hanfseile = 5 bis 6,5, der Riemen = 0,6. Mit Rücksicht auf die verschiedenen

Die latente Schmelzwärme des Queckſilbers iſt = 2,83, des Bleis = 5,37, des Wismuths = 12,64, des Cadmiums = 13,6, des Zinns = 14,25, des Silbers = 21,1, des Zinks = 28,13.

Die meiſten Metalle gehen beim Schmelzen ebenſo wie Eis unmittelbar aus dem feſten in den flüſſigen Aggregatzuſtand über. Anders verhalten ſich Kalium, Natrium, Eiſen, Nickel und Platin; dieſe werden vor dem Schmelzen plaſtiſch weich und beſitzen dadurch die für die techniſche Verarbeitung des Eiſens ſo höchſt wichtige Eigenſchaft der Schweißbarkeit, vermöge deren zwei getrennte Stücke bei einem die Schmelztemperatur noch bei weitem nicht erreichenden Hitzegrade durch geeigneten Druck zu einem homogenen Ganzen verarbeitet werden können und das Metall überhaupt den zu vielſeitiger Verarbeitung nöthigen Grad von Plaſticität zeigt.

Kryſtallinität. An den meiſten Metallen läßt ſich auf der Bruchfläche oder an der durch Säuren angeätzten Oberfläche deutlich kryſtalliniſche Structur wahrnehmen und je nach der Art derſelben erſcheinen ſie blättrig, körnig oder zackig. Einzelne ausgebildete Kryſtalle erhält man von manchen Metallen bei langſamer Abſcheidung derſelben aus wäſſeriger Löſung, alſo auf ähnliche Weiſe, wie wir uns die als Mineralien vorkommenden Kryſtalle des Goldes, Silbers, Kupfers ꝛc. entſtanden denken, oder indem man eine größere Maſſe des geſchmolzenen Metalls langſam erkalten läßt, und nachdem die Erſtarrung an der Oberfläche und an der Gefäßwandung begonnen hat, die erſtarrte Decke durchbricht und den noch flüſſigen Theil ausgießt. Die Kryſtalle des Goldes, Silbers, Queckſilbers, Kupfers, Bleis, Cadmiums, Eiſens, Platins, Nickels gehören dem regulären Kryſtallſyſteme an; Wismuth und Antimon kryſtalliſiren hexagonal, Zinn quadratiſch; Zink kann ſowohl in der regulären als hexagonalen Form auftreten. Die hexagonale Form ſcheint Sprödigkeit zu bedingen; ſollte es daher richtig ſein, was vom Eiſen behauptet iſt, daß es auch dimorph ſei und durch anhaltende Erſchütterung veranlaßt werden kann, hexagonal zu werden, ſo würde ſich hieraus die Wandelbarkeit ſeiner Feſtigkeit erklären.

Flüchtigkeit. Mehrere Metalle, darunter Queckſilber, Kalium, Natrium, Cadmium, Zink, kochen bei Temperaturen, welche die mehr oder minder genaue Beſtimmung des Siedepunktes, mindeſtens die deutliche Wahrnehmung der Erſcheinung des Siedens geſtatten, ſo daß ſie ſich mit den gewöhnlichen Erhitzungsmitteln deſtilliren laſſen; auch beruht hierauf die Art, wie ſie aus ihren Erzen oder ſonſtigen Verbindungen reguliniſch dargeſtellt werden. Bei andern liegt der Siedepunkt ſo hoch, daß ſie der Hitze des Knallgasgebläſes oder mindeſtens einer durch Hinzuſtrömen von Sauerſtoffgas unterſtützten Verbrennungstemperatur bedürfen, um die Erſcheinung des Siedens zu zeigen, z. B. Wismuth, Antimon, Blei, Zinn; auch beim Silber, Gold und Platin bemerkt man vor dem Knallgasgebläſe Verflüchtigung und kann dieſe an der Gewichtsverminderung noch deutlicher beſtätigen. Es ſcheinen alſo alle Metalle bei hinreichend hoher Temperatur flüchtig zu ſein. Die Conſtanz der leicht erreichbaren Siedetemperatur des Queckſilbers (360°), ebenſo des

Zinks (1040°) läßt sich zur Einhaltung eines für wissenschaftliche Zwecke erwünschten bestimmten höheren Hitzegrades nutzbar machen.

§. 183. Die Härte oder den Widerstand, welchen ein Körper der die Verschiebung seiner Theile erstrebenden Kraft entgegenstellt, welcher also beim Ritzen, Feilen, Schneiden, Bohren, Drehen, Hobeln zu überwinden ist, läßt sich vergleichend gegen diejenige eines bestimmten Metalls, welches dafür als Einheit angenommen ist, ausdrücken. Setzen wir die Härte des Bleis = 1, so zeigt sie sich, nach Calvert und Johnson, für Zinn 1,73, Wismuth 3,34, Cadmium 6,95, Gold 10,7, Zink 11,7, Silber 13,3, Aluminium 17,3, Kupfer 19,3, Platin 24, Schmiedeeisen 60,7, ungehärteten Stahl 61,4, graues Roheisen 64, Messing 27 bis 38, Bronze aus 1 Kupfer und 9 Zinn = 5,5, dieselbe aus 2 Kupfer und 8 Zinn = 8,5, dieselbe aus $84\frac{1}{3}$ Kupfer und $15\frac{2}{3}$ Zinn = 58,7, Zink-Zinnlegirungen = 4 bis 8, Blei-Antimonlegirungen = 4 bis 11,7, Blei-Zinnlegirungen = $1\frac{1}{3}$ bis $2\frac{2}{3}$. Bei einem und demselben Metalle oder Metallgemische wird die Härte durch Auswalzen, Hämmern, Drahtziehen ꝛc. vermehrt, besonders bei Messing, Eisen und Platin, ferner durch schnelles Erkalten nach dem Glühen, was ja bekanntlich beim Stahl in so ausgezeichnetem Grade der Fall ist.

Festigkeit. Je nachdem durch Zug, Druck, Biegung oder Drehung eine Kraft den Zusammenhang der Theile eines Körpers aufzuheben sucht, nennen wir die diesen Kräften widerstehende Cohäsionskraft absolute Festigkeit (Zugfestigkeit), rückwirkende Festigkeit (Druckfestigkeit), relative Festigkeit (Bruchfestigkeit) und Drehungs- oder Torsionsfestigkeit. Die genauesten Ermittelungen liegen über die absolute oder Zug-Festigkeit vor und hat sich dabei zugleich herausgestellt, daß die übrigen Festigkeiten damit im Zusammenhange stehen.

Die Ermittelung geschieht, indem man die auf ihre Festigkeit zu prüfenden vertical gerichteten Stäbe oder Drähte an dem oberen Ende einspannt und am unteren Ende so viel Gewicht anhängt, bis sie zerreißen. Die Zugfestigkeit ist von der Länge der Drähte unabhängig, wächst aber mit dem Durchmesser. Die Metalle erleiden beim Ausziehen zu Draht eine Verdichtung; ein Draht zeigt daher größere Festigkeit als ein gegossener Stab desselben Materials und gleichen Durchmessers, und bei Drähten von verschiedenem Durchmesser ist die Festigkeit nur annähernd den Querschnitten proportional. Einen für jeden Fall durch Rechnung anwendbaren Zahlen-Ausdruck für die Zugfestigkeit giebt uns die Anzahl Kilogramme, wodurch ein Draht von 1 Quadrat-Millimeter Querschnitt zerrissen wird; finden wir also z. B. in der betreffenden Tabelle für Draht-Eisen die Zahl 62, so würde danach ein Eisendraht von 5 Quadrat-Millimeter Querschnitt erst bei einer Zugkraft gleich dem Gewichte von 5×62 oder 310 Kilogramm zerreißen. Die absolute Festigkeit des Schmiedeeisens ist = 40, die des Gußeisens dagegen nur 14. Diejenige des gewöhnlichen Stahls ist = 88, des gehärteten Gußstahls = 107, des Messingdrahtes = 53, des Kanonenmetalls = 25, des gehämmerten Kupfers = 23, des Holzes = 9, der Hanffeile = 5 bis 6,5, der Riemen = 0,6. Mit Rücksicht auf die verschiedenen

Momente, durch welche die Festigkeit der in Gebrauch genommenen Materialien durch fehlerhafte Stellen oder andere Ursachen vermindert sein kann, muthet man in der Praxis den Drähten, Stricken ꝛc. nur einen Bruchtheil, etwa $^1/_6$, oder je nach den Umständen mehr oder weniger von der Zugkraft zu, welche sie im günstigsten Falle aushalten könnten, nimmt also, wie man es nennt, die sechs- oder irgend vielfache Sicherheit. — Aehnliches gilt für die Druckfestigkeit: die Größe der Belastung, welche prismatische Stäbe pro Quadratmillimeter des Horizontaldurchschnitts ertragen können, ohne zermalmt (bei Hölzern gespalten, bei Steinen zersplittert) zu werden, beträgt für Kupfer 44 Kilogramm, für Schmiedeeisen 53, für Hölzer 2 bis 6, für Ziegelsteine 0,4 bis 1,5, für Kalkstein 1,2 bis 4,5, für Granit 4 bis 7, für Sandstein 1 bis 9. — Ueber die Bruchfestigkeit, d. h. diejenige, welche einer biegenden Kraft bis zum Zerbrechen Widerstand leistet, liegen zur Vergleichung der Metalle unter einander noch keine befriedigenden Beobachtungen vor. Sie wird ausgedrückt durch den Brechungsmodulus, d. i. die Zahl von Kilogrammen, womit jedes Quadratmillimeter der am meisten gespannten Querschnittsschicht ausgedehnt resp. zusammengedrückt werden muß, ehe ein Zerreißen dieser äußersten Schicht erfolgt. Die Leistungsfähigkeit (Tragkraft) eines Balkens ꝛc. verhält sich umgekehrt wie die Länge; sie nimmt zu im geraden Verhältniß der Breite und dem quadratischen der Höhe. Der Brechungsmodulus der Hölzer ist = 5 bis 10, derjenige des Gußeisens durchschnittlich dreimal so groß, variirt aber von 17 bis 40. Die Drehungsfestigkeit oder der Widerstand, den die festen Körper einer (dem Ausringen der Wäsche ähnlichen) drehenden Bewegung entgegenstellen, ist beim Eisen und Kanonenmetall so groß, daß sie das in dieser Beziehung festeste Holz, das der Weißbuche, um 40 bis 70 mal übertreffen.

§. 184. Elasticität. Ehe ein Körper zerrissen, zerdrückt, zerbrochen, zerdreht wird, findet eine Verschiebung seiner Theile statt; eine zerreißende Kraft reckt den Körper, ehe die Theile dauernd von einander getrennt werden, der Länge nach aus, eine zerbrechende biegt ihn, eine zerdrückende plattet ihn, eine drehende macht ihn schraubenförmig. Die Fähigkeit der Theile, sich in der vorherigen Entfernung und gegenseitigen Lage wieder anzuordnen, oder die Eigenschaft des Körpers, nach dem Recken, Biegen, Zusammendrücken, Winden seine vorige Gestalt wieder anzunehmen, nennt man die Elasticität. Die Größe der Verlängerung, welche ein Draht oder Stab durch angehängtes Gewicht erfährt, ist letzterem gleichwie der Länge des Drahtes resp. Stabes proportional und dem Querschnitte umgekehrt proportional. Sie ist für jede Substanz an einem Stabe bestimmter Länge und bestimmten Querschnitts bei gleicher Belastung eine constante Größe und heißt der Elasticitätscoëfficient. Man kann diesen durch die Anzahl Millimeter ausdrücken, um welche ein Draht des betreffenden Metalls von 1 Meter Länge und 1 Quadratmillimeter Querschnitt durch ein Gewicht von 1 Kilogramm verlängert wird. Es ergiebt sich hieraus zugleich der Elasticitätsmodulus, d. i. das Gewicht, welches erforderlich ist, einen Stab von

der angenommenen Querschnittseinheit auf das Doppelte seiner ursprünglichen Länge auszuziehen (vorausgesetzt, daß er eine solche Ausreckung ohne Ueberschreitung der Elasticitätsgrenze ertragen könnte). Nachstehende Tabelle giebt nähere Auskunft über die von Wertheim gefundenen Versuchsresultate:

Name des Metalls	Elasticitäts-coëfficient	Elasticitäts-modulus
Blei	0,57904	1803
Gold	0,17905	8131
Silber	0,14004	7274
Zink		8734
Kupfer	0,09507	12449
Platin	0,06444	17044
Stahldraht	0,05788	18809
Gußstahl	0,05112	19549
Eisen	0,04809	20869
Messing		8543

Ueberschreitet die ausdehnende, biegende, zusammendrückende oder drehende Kraft ein bestimmtes Maß, so kehrt der Körper nachher nicht wieder zu der ursprünglichen Länge, Form ꝛc. zurück. Der Punkt, wo dies eintritt, heißt die Elasticitätsgrenze. Man drückt sie aus durch das Gewicht, welches eine bleibende Verlängerung von 0,00005 der Stab- oder Drahtlänge bewirkt, also einen 1 Meter langen Draht bleibend um 0,05 Millimeter verlängert. Folgende Tabelle giebt die Elasticitätsgrenze für Drähte von 1 Quadratmillimeter Querschnitt nach Kilogrammen; in der 3. Columne, um wie viel Millimeter ein Draht von 1 Meter Länge und 1 Quadratmillimeter Querschnitt höchstens ausgezogen werden darf, ohne daß eine merkliche Verlängerung zurückbleibt; in der 4., um wie viel Millimeter Drähte von jener Länge und Dicke noch ausgezogen werden dürfen, ehe das Zerreißen erfolgt:

Name des Metalls	Elasticitäts-grenze	Verlängerung bei der Elasticitätsgrenze	Verlängerungs-maximum
Blei, gezogen . . .	0,25	0,14	243
Blei, angelassen . . .	0,20	0,12	614
Silber, gezogen . . .	11	1,49	4,5
Silber, angelassen . .	3	0,36	168
Kupfer, gezogen . . .	12	0,93	3
Kupfer, angelassen . .	3	0,27	220
Platin, gezogen . . .	26	1,42	—
Platin, angelassen . .	14	0,81	2,3
Eisen, gezogen . . .	32	1,50	26
Eisen, angelassen . .	5	0,22	109
Stahldraht, gezogen .	43	2,00	—
Stahldraht, angelassen	15	0,56	4,4

Verlieren die Theile eines Körpers nach der Ueberschreitung der Elasticitätsgrenze ihren Zusammenhang, so bieten sie das Verhalten dar, was wir Sprödigkeit nennen; bleibt der Zusammenhang mit der veränderten Anordnung der Theile, so sagen wir, es beruhe auf Dehnbarkeit. Zahlenausdrücke für das Verhalten verschiedener Metalle nach beiderlei Beziehungen sind aus der letzten Columne der vorstehenden Tabelle zu entnehmen. Das Eisen vereinigt diejenigen auf das Cohäsionsverhalten bezüglichen Eigenschaften in sich, wodurch es vor allen andern Metallen als Werkzeugmaterial und zu sonstiger ausgedehntester technischer Verwendung qualificirt ist. Vermöge der Dehnbarkeit oder Geschmeidigkeit lassen sich die Metalle hämmern, ausrecken, auswalzen und zu Draht ziehen. Metalle von geringer Dehnbarkeit, z. B. Zink, ebenso die besonders weichen, wie Zinn und Blei, lassen sich leichter walzen als hämmern. Von allen Metallen ist das Gold am dehnbarsten; es läßt sich bekanntlich zu Blättchen von weniger als $^1/_{10000}$ Millimeter Dicke, und die Masse eines Friedrichd'ors zu einem Drahte von 1800 Meilen Länge ausarbeiten. In der Hämmerbarkeit ordnen sich die gewöhnlichen Metalle nach der Reihe: Gold, Silber, Aluminium, Kupfer, Zinn, Platin, Blei, Zink, Eisen, Nickel; in der Ziehbarkeit: Gold, Silber, Platin, Eisen, Kupfer, Zink, Zinn, Blei, Nickel. Die Temperatur ist dabei von großem Einfluß; Zink und Aluminium sind bei 125 bis 150° am dehnbarsten. Da die von Natur minder weichen Metalle bei der kalten Streckung härter und spröder werden, so müssen sie wiederholt ausgeglüht werden, um weiter verarbeitet werden zu können.

Das specifische Gewicht ist, seitdem man die Alkali- und Erdmetalle kennt, kein unterscheidendes Merkmal mehr für die Metalle gegenüber den Metalloïden. Bei einem und demselben Metalle haben nicht nur Beimischungen anderer Körper, sondern auch andere Umstände, besonders die Art des Schmelzens und Erstarrens und die Einwirkung des Druckes, welche das Metall bei der Bearbeitung erfährt, Einfluß auf die Dichtigkeit. Folgende alphabetisch geordnete Tabelle giebt über mehrere dieser Verhältnisse nähere Auskunft:

Name des Metalls	Spec. Gew.	Name des Metalls	Spec. Gew.
Aluminium, gegossen	2,56	Eisen, Rohstahl . .	7,5 bis 7,782
" gehämmert	2,67	" raffinirter Stahl	7,763 " 7,825
Antimon	6,65 bis 6,723	" Gußstahl, ausgeschmiedet . .	7,826 " 8,092
Blei (chemisch rein) .	11,37 (bei 0°) bis 11,376	Gold, gegossen . .	19,25
Cadmium	8,54 bis 8,66	" bearbeitet . .	19,5 " 19,65
Eisen, dunkelgraues Roheisen . . .	6,635 " 7,275	Kalium	0,865
Eisen, weißes Roheisen	7,056 " 7,889	Kobalt	8,5 " 8,9
" Schmiedeeisen .	7,352 " 7,912	Kupfer, geschmolzen .	8,921
" Cementstahl .	7,58 " 7,798	" Draht . . .	8,939 " 8,949
		" geglühter Draht	8,93

Name des Metalls	Spec. Gew.	Name des Metalls	Spec. Gew.
Kupfer, galvanisch gefällt	8,852	Platin, geschmolzen .	21,15
" dasselbe gehämmert	8,958	" geschmiedet .	21,267bis21,309
Mangan	7,138 bis 7,206	Queckſilber (bei +4°C.)	13,596
Molybdän	8,6	" gefroren .	14,39
Natrium	0,972	Silber, geschmolzen .	10,566
Nickel, durch Wasserstoff reducirt . . .	8,97 bis 9,26	" gehämmert .	10,447 " 10,622
" geschmolzen . .	8,67 " 9,0	" gewalzt . .	10,551
" geschmiedet . .	8,66 " 8,93	" Draht . .	10,491
Palladium, gegossen .	11,3 " 11,8	Wismuth, krystallisirt	9,915
" gehämmert	12,148	" schnell erkaltet	9,677
		Zink, gegossen . . .	6,861 " 7,215
		" gehämmert . .	7,190 " 7,215
		Zinn	7,239 " 7,373

§. 185. Verhalten zum Lichte. Der den Metallen eigenthümliche Glanz tritt um so vollkommener hervor, je polirter die Oberfläche ist. Im fein vertheilten Zustande fehlt derselbe, wie dies z. B. am Platinschwamm und noch mehr am Platinmohr, desgleichen an dem durch Eisenvitriol aus seiner Lösung niedergeschlagenen Golde oder dem durch Wasserstoff reducirten Eisen ersichtlich ist. Durch Unebenheit der Oberfläche gedämpft erscheint der Glanz am matten Golde und Silber. Auch andere Körper, und zwar nicht nur Metallverbindungen, z. B. manche Schwefelmetalle, sondern auch selbst organische Substanzen, können einen den Metallen sehr ähnlichen Glanz darbieten, z. B. mit dem Fingernagel geriebener Indigo und Berlinerblau sind kupferglänzend, Anilinfarbenlösungen an der Luft verdampft hinterlassen auf Glas eine Schicht, welche messing- oder goldähnlich glänzt. Die Farbe der meisten Metalle ist weiß und grau; jenes am vollkommensten vertreten beim Silber, demnächst Queckſilber, oder mit schwachen Uebergängen in Grau, Blau, Gelb oder Roth. Bei den durch gelbe oder rothe Färbung ausgezeichneten Metallen hängt diese Färbung mit der grünen zusammen, welche sie im durchfallenden Lichte zeigen, wenn dieses durch eine hinreichend dünne Schicht derselben, z. B. Blattgold, fällt. Der Dampf der Metalle ist, soweit wir ihn kennen, mit Ausnahme des grün gefärbten Kaliumdampfes farblos. — Die charakteristischen Färbungen, welche nichtleuchtende Flammen durch Dämpfe der Metalle und deren flüchtige Verbindungen annehmen, z. B. Gelb durch Natrium, Roth durch Lithium, namentlich aber die besonderen Spectralerscheinungen, welche die Dämpfe der einzelnen Metalle darbieten, gehören zu den für Nachweisung kleinster Mengen des einen oder andern Metalls wichtigsten Hülfsmitteln.

Verhalten zur Wärme. In Bezug auf das Wärmeleitungsvermögen ragen die Metalle im Allgemeinen vor andern Körpern hervor; unter einander zeigen sie darin bedeutende Abweichungen, und auch selbst bei einem und demselben Metalle ist das Wärmeleitungsvermögen bemerklichen Schwankungen unterworfen nach dem Grade der

Reinheit und nach der Aggregation der Massentheile. Am besten leitet Silber. Setzen wir dessen Leitungsvermögen = 1000, so ist nach den Versuchen von Wiedemann und Franz dasjenige des Kupfers = 736, des Goldes = 532, des Zinks = 281, des Zinns = 145 bis 152, des Schmiedeeisens = 119, des Stahls = 116, des Bleis = 85, des Platins = 84, des Wismuths = 18. Das Leitungsvermögen der Messinglegirungen (Kupfer und Zink) beträgt durchschnittlich zwischen 275 und 300; bei einer Legirung von 3 Th. Zinn und 1 Th. Wismuth ist es = 101, bei gleichen Theilen Zinn und Wismuth = 56, bei 1 Th. Zinn und 3 Th. Wismuth = 23. — Das Wärmeausstrahlungsvermögen ist um so geringer, je reiner und glatter die Oberfläche, und bei verschiedenen Metallen um so geringer, je vollkommener die polirte Oberfläche spiegelt und Wärmestrahlen reflectirt. — Ordnen wir die Metalle nach der Größe der Ausdehnung, welche sie im festen Zustande durch die Wärme erfahren, so steht Cadmium als das sich am stärksten ausdehnende obenan, am geringsten ist die Ausdehnung beim Platin. Der lineare Ausdehnungscoëfficient, d. i. die Zahl, welche angiebt, um den wievielsten Theil der Länge bei 0° ein Metallstab sich durch Erwärmung bis 100° ausdehnt, ist nach den Versuchen von Calvert und Johnson bei Platin = 0,000881 $\left(\frac{1}{1135}\right)$, Antimon = 0,000985 $\left(\frac{1}{1015}\right)$, Gußeisen = 0,001117 $\left(\frac{1}{895}\right)$, Schmiedeeisen = 0,001187 $\left(\frac{1}{842}\right)$, weicher Stahl = 0,001038 $\left(\frac{1}{963}\right)$, harter Stahl = 0,001402 $\left(\frac{1}{713}\right)$, Wismuth = 0,001341 $\left(\frac{1}{746}\right)$, Gold = 0,001374 $\left(\frac{1}{728}\right)$, gegossenes Kupfer = 0,001879 $\left(\frac{1}{532}\right)$, gehämmertes Kupfer = 0,001769 $\left(\frac{1}{565}\right)$, gegossenes Messing = 0,001879 $\left(\frac{1}{532}\right)$, gehämmertes Messing = 0,001769 $\left(\frac{1}{565}\right)$, Silber = 0,001991 $\left(\frac{1}{502}\right)$, Zink = 0,002193 $\left(\frac{1}{456}\right)$, Aluminium = 0,002218 $\left(\frac{1}{451}\right)$, Zinn = 0,002717 $\left(\frac{1}{368}\right)$, Blei = 0,003005 $\left(\frac{1}{339}\right)$, Cadmium = 0,003323 $\left(\frac{1}{301}\right)$. Aus diesen Zahlen läßt sich für jeden besondern Fall die kubische Ausdehnung finden, da diese ohne erheblichen Fehler die dreifache der linearen ist. Die Ausdehnung des Quecksilbers beträgt von 0° bis 100° C. = 0,018153 des Volumens. Jenseits 100° wächst mit Zunahme der Temperatur der Ausdehnungscoëfficient, so daß er z. B. bei Eisen für das Temperaturintervall von 0° bis 300° = 0,00441, mithin größer als das Dreifache desjenigen für die Temperatur

von 0° bis 100° ist. Wenn ein Metall im Moment des Schmelzens sein Volumen sehr vergrößert, so ist es zu Gußwaaren nicht geeignet, da es die Formen nicht scharf wiedergeben kann. Roheisen, welches sich in dieser Beziehung gerade umgekehrt verhält, indem es beim Erstarren aus dem geschmolzenen Zustande ein etwas größeres Volumen einnimmt, ist darum ein so vorzügliches Gußmaterial.

Die specifische Wärme der Metalle gegen diejenige des Wassers als 1 gesetzt, ist nach den Regnault'schen Versuchen: Für Aluminium = 0,2143, Antimon = 0,0508, Blei = 0,0314, Eisen = 0,1138, Gold = 0,0324, Cadmium = 0,0567, Kobalt = 0,1070, Kupfer = 0,0952, Magnesium = 0,2466, Mangan = 0,1207, Messing = 0,0939, Nickel = 0,1110, Palladium = 0,0593, Platin = 0,0324, Quecksilber = 0,0333, Silber = 0,0570, Wismuth = 0,0308, Zink = 0,0956, Zinn = 0,0562. Bei einem und demselben Metall ist im Allgemeinen mit verminderter Dichtigkeit die specifische Wärme vergrößert.

Im Elektricitätsleitungsvermögen zeichnen sich ebenso wie im Wärmeleitungsvermögen die Metalle vor andern Körpern aus, und scheinen beide Eigenschaften einander proportional zu sein. Das Silber hat das größte, Wismuth das geringste Leitungsvermögen. Letzteres ist übrigens bei ein und demselben Metalle verschieden je nach der Reinheit, Härte ꝛc.; ganz besonders macht sich dabei der Einfluß der Temperatur bemerklich, je höher diese ist, um so größer ist der Leitungswiderstand.

Das magnetische Verhalten. Je nachdem die Körper in allen ihren Theilen von einem hinreichend kräftigen Magneten angezogen oder abgestoßen werden, nennt man sie magnetisch oder diamagnetisch. Zu den ersteren gehört vor allen das Eisen, an welchem die magnetische Eigenschaft überwiegend am stärksten hervortritt und bei welchem es auch an verschiedenen, selbst gelösten Verbindungen beobachtet werden kann; demnächst Nickel und Kobalt; in geringerem Grade magnetisch ist das Platin; noch weniger Aluminium. Diamagnetisch sind in absteigender Linie: Wismuth, Antimon, Zink, Zinn, Cadmium, Quecksilber, Blei, Silber, Kupfer, Gold.

Einiges Allgemeine über das chemische Verhalten der Metalle.

§. 186. Verbindungen der Metalle unter einander. Die Metallgemische, welche man durch Zusammenschmelzen verschiedener Metalle mit einander erhält, nennt man Legirungen, und wenn sie Quecksilber enthalten, Amalgame. Manche derselben sind im allgemeinen Gebrauche des täglichen Lebens, oder finden wichtige technische Anwendung; sie sind selten nach bestimmten Proportionen zusammengesetzte chemische Verbindungen der beider- oder mehrlei Metalle: entweder sind die constituirenden Bestandtheile nur homogen gemischt, wie Wasser und Alkohol, zwei verschiedene Fette u. dgl., oder neben wirklichen Verbindungen, welche die Legirung enthält, befindet sich mit diesen das eine oder andere Metall frei, in einem der chemischen Proportion nicht entsprechenden Verhältniß

überschüssig beigemengt. Aus Metallgemischen, welche im geschmolzenen Zustande homogen waren, findet beim Erstarren und besonders wenn dasselbe langsam geschieht, eine Sonderung in verschiedene, durch ungleiche Farbe, Schmelztemperatur und sonstige Eigenschaften ausgezeichnete Legirungen statt, z. B. aus Kupfer und Zinn eine rothe kupferreichere und eine weiße zinnreichere; aus Kupfer, Silber und Blei ein bleihaltiges Kupfer nnd ein silberhaltiges Blei; bei schnellem Erstarren bilden sich solche verschiedene Verbindungen entweder überhaupt nicht, oder sie bleiben so innig gemengt, daß sie auf dem Bruche nicht unterschieden werden können. Gleichwie bei allen geschmolzenen Körpern vom beginnenden Erstarren an wegen des Freiwerdens der latenten Schmelzwärme die Temperatur so lange stationär auf der Schmelztemperatur des Körpers bleibt, bis die Erstarrung vollendet ist, so zeigt sich dies auch bei Legirungen, in denen beim Erstarren die einzelnen Metalle oder besonderen Metallverbindungen sich absondern; läßt man sie aus dem geschmolzenen Zustande erkalten, so beobachtet man an dem eingesenkten Thermometer mit dem Beginn des Erstarrens eine Zeit lang dieselbe Temperatur, worauf das Thermometer wieder fällt, bis ein anderes Metall oder Metallgemisch von niedererem Schmelzpunkte zu erstarren beginnt.

Ebenso wie aus geschmolzenen Metallgemischen beim Erkalten eine Sonderung in einzelne Metalle resp. Metallverbindungen geschieht, so kann auch durch hinreichendes, gehörig langsam gesteigertes und dann gleichmäßig andauerndes Erhitzen fester Legirungen die Trennung in einen leichter schmelzbaren, daraus abfließenden (aussaigernden), und einen wegen seiner schwereren Schmelzbarkeit zurückbleibenden Theil bewirkt werden. Die Eigenschaften der Legirungen sind von denjenigen der constituirenden Gemengtheile mehr oder weniger verschieden; dies bezieht sich auf Farbe, Glanz, Härte, Zähigkeit, Dehnbarkeit, Schmelztemperatur und selbst auf das chemische Verhalten. Dem praktischen Bedürfniß eröffnet sich hieraus ein weites Gebiet der Hervorbringung von gewissermaßen neuen Metallen, welche sich theils durch Combination besonderer Eigenschaften, theils dadurch auszeichnen, daß sie bedeutend wohlfeiler sind, als die ihnen in der nutzbaren Eigenschaft gleichenden einfachen Metalle. Kupfer ist allein zwar zähe, aber nicht hart genug, um als Kanonenmetall dienen zu können; durch Beimischung von Zinn erhält es ohne Verlust der Zähigkeit den geeigneten Härtegrad; ein reicherer Zusatz von Zinn macht es geeignet zum Glockenguß. Das Legiren des Goldes mit einer gewissen Menge Silber oder Kupfer giebt ihm ohne Beeinträchtigung des Glanzes und des Widerstandes gegen die chemischen Einwirkungen der Luft eine modificirte Färbung und besonders den Härtegrad, den es zu Münzen, Schmuckgegenständen ꝛc. haben soll, um der Abnutzung zu widerstehen. Bei den Legirungen von Zink und Kupfer (Messing, Goldbronze, Tombak) kommt sowohl gelbe Farbe, goldähnlicher Glanz, überhaupt das Ansehen und dessen Beständigkeit an der Luft, wie Schmelzbarkeit und in vielen Fällen zugleich die Festigkeit in Betracht. Zusatz von Nickel giebt den messingartigen Legirungen die weiße silberartige Farbe, wodurch das Neusilber als Surrogat des Silbers für viele Verwendungszwecke

dienen kann. Zinn bekommt durch Zusatz von Blei mehr Geschmeidigkeit, durch Antimon das schöne silberweiße Ansehen und die Polirfähigkeit, welche an dem aus dieser Legirung bestehenden Britanniametall so geschätzt ist. Antimon zum Blei zugesetzt giebt ein Gemisch, welches wegen seiner Härte, und weil es beim Guß die Formen scharf wiedergiebt, als Material zu Buchdruckerlettern besonders geeignet ist. Gemische von Blei, Zinn und Wismuth vereinigen die Vorzüge des niederen Schmelzpunktes, der Härte, Luftbeständigkeit und des scharfen Ausprägens der Formen, in welche sie gegossen werden, und sind daher für den Abklatsch der Holzschnitte sehr geschätzt. Auch verschiedene Amalgame bieten nutzbare Eigenschaften dar: salbenweiche Gemische von Queckfilber, Zinn und Zink dienen als Kissenüberzug bei der Elektrisirmaschine; Natriumamalgam ist hart, pulverisirbar und dient dem Chemiker statt des reinen Natriums, wo dessen stark reducirende chemische Wirkung gemäßigt werden soll; Amalgame mit Kupfer oder Cadmium eignen sich zu Zahnplomben, da das Queckfilber mit diesen Metallen in ihrem feinvertheilten Zustande für sich gemengt ein in die Zahnhöhlung eindrückbares weiches Gemisch giebt, aus welchem erst nachher die innigere Vereinigung zu einem harten Amalgame wird.

§. 187. Die Verbindungen der Metalle mit Sauerstoff. Gleichwie das wichtigste und umfangreichste chemische Interesse der Körper überhaupt sich an ihre Beziehungen zum Sauerstoff knüpft, ist dies auch mit den Metallen der Fall. In ihrer Affinität zum Sauerstoff sind alle Abstufungen repräsentirt, von den Alkalimetallen, welche nur durch Fernhalten von allem Sauerstoff und zersetzbaren Oxyden vor Oxydation geschützt werden können, bis zu den edlen Metallen, welche sich direct gar nicht oxydiren lassen, und deren Oxyde schon durch bloßes Erhitzen ihren Sauerstoff verlieren. Von der Mannigfaltigkeit der Verhältnisse, wonach einzelne Metalle mit Sauerstoff Verbindungen eingehen, und von dem verschiedenartigen chemischen Charakter dieser Verbindungen bietet das schon früher in dieser Beziehung erwähnte Mangan ein Beispiel dar. Die meisten Sauerstoffverbindungen der Metalle sind sogenannte basische Oxyde, d. h. solche, welche unter Freiwerden von Wasserstoff resp. Wasser mit Säuren Salze bilden können; dahin gehören die Oxyde und Oxydule (vergl. §. 19). Einzelne Metalle, z. B. Chrom, Eisen, Mangan ꝛc., können sich mit soviel Sauerstoff verbinden, daß die entstehenden Verbindungen einen entschieden sauren Charakter haben (Metallsäuren). Von den Suboxyden und Superoxyden war schon §. 19 die Rede.

Die Oxydation der Metalle kann sowohl auf trocknem Wege geschehen, als durch Vermittelung von Wasser und Säuren oder von Wasser mit Chlor ꝛc. In vollkommen trockner und kohlensäurefreier Luft widerstehen auch die durch größte Affinität zum Sauerstoff ausgezeichneten Metalle, z. B. Kalium und Natrium, bei gewöhnlicher Temperatur dem Angriff des freien Sauerstoffs. Durch feine mechanische Zertheilung können jedoch auch die sonst luftbeständigen Metalle zu beschleunigter, bis zu Verbrennungserscheinungen gesteigerter Oxydation

disponirt sein; dies ist z. B. der Fall bei dem durch Reduction mittelst reinen Wasserstoffs aus oxalsaurem Eisen dargestellten Eisen der Fall. Die Oxydationserscheinungen beim Erhitzen der Metalle in sauerstoffhaltiger Atmosphäre bieten nach der Natur des Metalles und seines Oxydes, nach dem Erhitzungsgrade und nach begleitenden Umständen große Mannigfaltigkeit dar. Wird Eisen an der Luft erhitzt, so giebt sich der beginnende Oxydationsproceß durch eine an der Oberfläche entstehende dünne Oxydschicht zu erkennen; da diese je nach ihrer Dicke eine bestimmte Färbung zeigt, so kann der gelbe, braune oder blaue Farbenton, welchen Stahl beim sogenannten Anlassen annimmt, annähernd zur Beurtheilung der hierbei wirksamen Temperatur, mithin auch des durch letztere modificirten Härtegrades dienen. Steigert man die Erhitzung des Eisens bis zur beginnenden Erweichung, so läßt sich durch Knetung des Metalls, wie es beim Puddlingsprocesse auf dem Herde eines Flammenofens geschieht, die Oxydation dahin normiren, daß sie sich auf die in dem Metall enthaltene Kohle und sonstigen fremden Stoffe beschränkt und auf diese Weise die Umwandlung des Roheisens in Stabeisen vermittelt wird. Dasselbe Resultat wird auf dem Frischherde vor einem Gebläse erzielt, indem die Gebläseluft durch Verbrennung der auf dem Herde angehäuften Kohlen die zum Niederschmelzen des Eisens nöthige Hitze hervorbringt, und zugleich an letzteres den zur Oxydation der schlackebildenden Gemengtheile des Metalls dienenden Sauerstoff abgiebt. Unbeschränkter Luftzutritt bei Einhaltung des zum Schmelzen des Magneteisens erforderlichen Hitzegrades steigert bei metallischem Eisen den Oxydationsproceß bis zu der mit lebhaftem Funkensprühen verbundenen Verbrennungserscheinung, welche in Schmiedewerkstätten an den vom Gebläsefeuer hervorgeholten weißglühenden Eisenstangen, und noch schöner in kleinem Maßstabe durch Verbrennung einer Uhrfeder in Sauerstoffgas veranschaulicht wird. Geschmolzenes Blei bedeckt sich an der Luft mit einem Oxydhäutchen, welches zuerst die Farbenerscheinung der dünnen Blättchen darbietet; hat die Oxydschicht eine gewisse Dicke erreicht, so zeigt sie die dem Bleioxyd zukommende schmutziggelbe Farbe. Da das sich bildende Bleioxyd das darunter befindliche Metall vor dem Zutritt der Luft schützt, so bedarf es fortgesetzten Umrührens, um die beschleunigte und vollständige Oxydation eines gegebenen Quantums erhitzten Bleies zu bewerkstelligen. Nimmt ein Metall bei der zur Einleitung der beschleunigten Oxydation wirkenden, und noch mehr bei der durch die Verbrennung erzeugten Hitze Dampfform an, so ist dadurch die Erscheinung des Verbrennens mit Flamme bedingt, welche man z. B. am Cadmium, Zink, auch bei Antimon und Wismuth, und wenn die Verbrennung vor dem Sauerstoffgebläse geschieht, selbst bei Kupfer, Blei, Zinn ꝛc. beobachtet. Ein schönes Beispiel von Lichtentwickelung durch Verbrennung eines Metalls an der Luft bietet u. a. das Magnesium dar. Beim Quecksilber, desgleichen beim Palladium, liegt die Temperatur, bei welcher das Metall sich oxydirt, nicht weit unter derjenigen, bei welcher das Oxyd seinen Sauerstoff wieder verliert. Platin und Gold verbinden sich nicht direct mit Sauerstoff. Silber wird durch ozonischen

Sauerstoff zu Superoxyd, wenn es demselben bei nicht erhöhter Temperatur ausgesetzt ist; von gewöhnlichem Sauerstoff absorbirt es im geschmolzenen Zustande eine gewisse Menge und giebt denselben unter der Erscheinung des sogenannten Spratzens im Momente des Erstarrens wieder ab. — Die Geneigtheit der meisten unedlen Metalle, sich in gewöhnlicher Luft zu oxydiren, beruht auf der die Oxydation disponirenden Einwirkung, welche die atmosphärische Feuchtigkeit oder diese zusammen mit der atmosphärischen Kohlensäure ausübt. Beim Kalium und Natrium darf die große Affinität der Oxyde dieser Metalle zum Wasser (die große Neigung, Hydroxyde zu bilden) als disponirende Ursache der in feuchter Luft und selbst bei niedrigsten Temperaturgraden beschleunigt schnell vor sich gehenden Oxydation angesehen werden. Beim Blei, ebenso beim Kupfer, ist die atmosphärische Kohlensäure wesentlich mit betheiligt; diese Metalle sind durch Gegenwart wässeriger Säuren zur Oxydation auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffs in ausgezeichnetem Grade disponirt; die Unlöslichkeit ihrer kohlensauren Salze ist die Ursache, daß die Oxydation an feuchter Luft, wenn sie auch bis zur Bildung einer dünnen Oxydschicht beschleunigt vor sich geht, durch letztere vor weiterem Eindringen in das Metall verhindert ist. Beim Rosten des Eisens an feuchter Luft, in der Erde ꝛc. wirkt nicht allein die Feuchtigkeit, sondern vor allen Dingen Gegenwart wenn auch nur minimaler Mengen von Säuredämpfen ꝛc. — Ein ausgezeichnetes Beispiel von denjenigen Metallen, welche durch Alkalien zur Oxydation disponirt werden, ist das Aluminium. Auch das Zink gehört in diese Kategorie, weshalb beim Legen von Dachrinnen aus diesem Metall oder sonstiger Verwendung desselben die Berührung mit Kalkmörtel u. dgl. zu vermeiden ist.

§. 188. Die Verbindungen der Metalle mit Schwefel sind unter den in der Natur vorkommenden metallischen Verbindungen, besonders unter den sogenannten Erzen, als Kiese, Blenden ꝛc. häufig vertreten; auch bilden sich dergleichen Verbindungen bei metallurgischen und sonstigen technisch-chemischen Processen, ebenso bei vielen Operationen im Laboratorium. Sie bieten mit wenig Ausnahmen dem Agriculturchemiker kein Interesse. Von dem Verhalten des Schwefels zu den Metallen war schon früher die Rede. Diese Verbindungen werden als Sulfüre und Sulfide bezeichnet, auch setzt man wohl vor den Namen des Metalls die Bezeichnung Einfach-Schwefel-, Zweifach-, Dreifach-Schwefel- ꝛc. Oxysulfide sind sauerstoffhaltige Schwefelmetalle.

Was die Löslichkeit der Schwefelmetalle betrifft, so sind die Schwefelverbindungen der Alkali-Metalle in Wasser leicht, die der Erdalkali-Metalle schwerer und die der schweren Metalle gar nicht löslich. Einige werden schon durch die schwächsten Säuren zersetzt, andere durch starke Säuren und wieder andere widerstehen selbst der Einwirkung der stärksten Säuren; ein Verhalten, welches in der Analyse zur Trennung verschiedener Gruppen benutzt wird. — Die Farbe und das sonstige Ansehen der Schwefelmetalle ist sehr verschieden: Die Einfachsulfide der Alkali- und alkalischen Erdmetalle sind farblos, die Polysulfurete leberfarbig (Schwefelleber), in wässeriger Lösung bräunlich-gelb. Die Schwefelverbindungen

der Schwermetalle sind in compacter krystallinischer Form theils metallglänzend mit weißer oder grauweißer Farbe, z. B. Bleiglanz und Antimonglanz, oder mit Messingfarbe, wie der Schwefelkies und Kupferkies, theils unvollkommen oder gar nicht metallglänzend, wie Schwefelzink, Schwefelquecksilber (Zinnober) ꝛc.; im feinvertheilten und namentlich im gefällten Zustande sind sie theils schwarz, wie Schwefelblei, Schwefeleisen, Schwefelkupfer ꝛc., theils durch charakteristische Färbungen ausgezeichnet, z. B. Schwefelmangan fleischfarben, Schwefelcadmium gelb, Schwefelantimon orange. — Das Verhalten bei erhöhter Temperatur bietet ebenfalls große Mannigfaltigkeit dar: im Allgemeinen sind die Schwefelmetalle leichter schmelzbar als die Oxyde; bis zu gewissem Grade ist die Schmelzbarkeit größer oder geringer je nach derjenigen des betreffenden reguliniſchen Metalls; bei den schwerschmelzbaren Metallen liegt die Schmelztemperatur der Schwefelverbindungen niedriger als diejenige des Metalls. Auch in der Flüchtigkeit überträgt sich das Verhalten einiger Metalle auf ihre Schwefelverbindung, z. B. beim Quecksilber. — Schwefelgold und Schwefelplatin zersetzen sich beim Erhitzen in Schwefel und reguliniſches Metall. Manche Schwefelmetalle verlieren beim Erhitzen nur einen Theil ihres Schwefels. — Von den anderweitigen Zersetzungen der Schwefelmetalle sind besonders die auf Oxydation beruhenden zu erwähnen. In agronomischer Beziehung am wichtigsten ist der unter Mitwirkung von Wasser und bei gewöhnlicher Temperatur stattfindende, bei den betreffenden Verbindungen, z. B. dem Schwefeleisen, näher zu besprechende Oxydationsvorgang. Durch Erhitzen der Schwefelmetalle an der Luft, wie es u. a. zu metallurgischen Zwecken beim Rösten mancher Erze und Hüttenprodukte geschieht, wird der Schwefel ganz oder theilweise zu entweichender schwefliger Säure oder auch Schwefelsäure oxydirt, das Metall in Oxyd verwandelt; der Proceß kann je nach der Dauer und dem Grade der Erhitzung und nach begleitenden Umständen mehr oder minder complicirt sein und entsprechende rückständige Produkte, nämlich Metalloxyde oder Gemische derselben mit Schwefelmetall, schwefelsaure Salze, auch wohl reguliniſches Metall liefern.

Die Bildung der Schwefelmetalle. Außer der bereits erwähnten Entstehungsweise durch directes Zusammentreten der Metalle mit Schwefel, desgleichen durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Metalle, Metalloxyde oder deren Salze, ist in Bezug auf die Bildung der Schwefelmetalle noch Folgendes zu erwähnen: Manche Metalloxyde zersetzen sich beim Erhitzen mit Schwefel so, daß Schwefligsäure-Anhydrid entweicht und Schwefelmetall gebildet wird; andere Oxyde geben Oxysulfide. Manche Oxyde verwandeln sich beim Erhitzen in Schwefelkohlenstoffdampf in Schwefelmetalle, indem Kohlenoxyd oder Kohlensäure entweicht. Viele schwefelsaure Salze werden durch Glühen mit Kohle, Kohlenwasserstoffen, Kohlenoxyd oder Wasserstoffgas so zersetzt, daß sie ihren Sauerstoff an den Kohlenstoff resp. Wasserstoff abgeben. Die verschiedenen schwefelsauren Salze verhalten sich hierbei ungleich, und auch der Hitzegrad ist bedingend für die Beschaffenheit der sich bildenden

Produkte. Schwefelsaures Kalium und schwefelsaures Natrium werden ziemlich leicht reducirt, und beruht hierauf das zweckmäßigste Verfahren der Darstellung von Einfach-Schwefelkalium und Schwefelnatrium; schwefelsaures Calcium, Baryum und Strontium verlangen stärkere und andauerndere Erhitzung mit dem Reductionsmittel, um vollständig zu Schwefelcalcium resp. -Baryum und -Strontium reducirt zu werden; schwefelsaures Magnesium in Wasserstoff oder mit Kohle geglüht giebt nicht Schwefelmagnesium, sondern es entweichen Schwefligsäure-Anhydrid und Schwefeldampf, und Magnesia bleibt zurück. Schwefelsaures Kupfer giebt mit Kohle bei starker Glühhitze Schwefelkupfer, bei schwächerer dagegen metallisches Kupfer; ähnlich verhält sich schwefelsaures Zink. — Auch auf nassem Wege kann die Reduction schwefelsaurer Salze zu Schwefelmetallen bewirkt werden; dies geschieht namentlich bei Fäulnißprocessen, und kann zu den Beispielen der stark reducirenden Wirkung nascirenden Wasserstoffs gezählt werden.

§. 189. Die Verbindungen der Metalle mit Chlor. Das Chlor kann sich direct und ohne Mitwirkung höherer Temperatur mit den Metallen verbinden. Die meisten der so entstehenden Verbindungen können als wässerige Lösungen auch durch Auflösen der Metalloxyde in Salzsäure oder der Metalle in Königswasser, einige auch durch Auflösen des Metalls in wässeriger Salzsäure, dargestellt werden. Viele Metalle verbinden sich in mehreren Verhältnissen mit Chlor. Existirt von einem Metall nur eine Chlorverbindung, so wird sie entweder einfach als Chlormetall bezeichnet, z. B. Chlorkalium, Chlorblei ꝛc., oder durch Anhängung der Silben „Chlorid" an den Namen des Metalls, z. B. Kaliumchlorid, Bleichlorid. Bildet ein Metall zwei Verbindungen mit Chlor, so wird die chlorärmere als „Chlorür", die chlorreichere als „Chlorid" bezeichnet. Höhere Chlorverbindungen werden ähnlich den Schwefelverbindungen bezeichnet. Sauerstoffhaltige Chlorverbindungen sind Oxychloride. — Kommt Salzsäure mit einem Metalloxyd zusammen, so entstehen Wasser und ein Chlormetall. Manche Chlormetalle verbinden sich unter einander, z. B. Platin-, Gold-, Queckſilber-, Silberchlorid mit Chlorkalium, Chlornatrium ꝛc.

Die Chlormetalle sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig oder fest. Die flüssigen (Metallöle) sind zugleich ziemlich leicht flüchtig, z. B. Zinnchlorid, Antimonchlorid. Die festen schmelzen bei mehr oder minder erhöhter Temperatur und sind meistens in stärkeren Hitzegraden flüchtig; sie heißen Metallbuttern, wenn sie weiche Consistenz haben, z. B. das Antimonchlorür; die consistenteren, erst bei erhöhter Temperatur schmelzenden, z. B. Chlorblei, Chlorsilber, heißen Hornmetalle. — Die meisten Chlormetalle sind in Wasser löslich; durch Unlöslichkeit ausgezeichnet sind Chlorsilber, Queckſilberchlorür und Kupferchlorür; Chlorblei ist schwer löslich. Mehrere, nämlich die Chloride des Zinns, Wismuths und Antimons, zersetzen sich mit Wasser in Salzsäure und Oxyd, oder je nach der Wassermenge in mehr oder minder basisches Oxychlorid; ein Theil des gebildeten Oxydes bleibt in der freien Säure gelöst, während Oxychlorid niederfällt. Auch in Alkohol, Aether und

ätherischen Oelen sind mehrere Chlormetalle löslich; auf der Löslichkeit des Platinchlorids und seiner Verbindung mit Chlornatrium gegenüber der Unlöslichkeit der Doppelverbindung desselben mit Chlorkalium, desgleichen mit Chlorammonium in ätherhaltigem Alkohol, beruht das vorzüglichste Hülfsmittel, was wir haben, um Kalium quantitativ zu bestimmen, und es von Natrium zu trennen, desgl. Ammoniak in die seine quantitative Bestimmung gestattende Verbindungsform zu bringen.

Die meisten Chlormetalle erleiden durch Erhitzen bei Abschluß sowohl wie Zutritt der Luft keine Veränderung; Chlorplatin und Chlorgold verlieren aber in der Hitze das Chlor vollständig, Chlorkupfer theilweise; die Chlorverbindungen des Eisens und Mangans verwandeln sich beim Glühen an der Luft unter Abgabe des Chlors in Oxyd. Gleichwie wässerige Salzsäure durch Einwirkung auf Oxyde die Bildung vieler Chlormetalle vermittelt, indem dabei Wasser entsteht, so zersetzen sich häufig Chlormetalle mit den Elementen des Wassers zu Salzsäure und Metalloxyden oder Oxychloriden; dies geschieht schon beim Eindampfen der wässerigen Lösung mancher Chlormetalle, z. B. des Chlormagnesiums; noch mehr zuletzt, wenn bei gesteigerter Temperatur der Rest des Wassers ausgetrieben werden soll, woher es z. B. kommt, daß Chloraluminiumlösung beim Eintrocknen nur Thonerde zurückläßt. Zu den beim Erhitzen mit Wasserdämpfen Salzsäure und Metalloxyde oder basische Chloride gebenden Chlormetallen gehören die Chloride des Eisens, Mangans, Kobalts, Nickels, Zinks, Wismuths, Kupfers, Antimons. Auch selbst Chlorkalium und Chlornatrium können durch Glühen mit Wasserdämpfen veranlaßt werden, sich in dieser Weise zu zersetzen, wenn feuerbeständige Säuren, z. B. Kieselsäure, Borsäure, Phosphorsäure zugegen sind. Auch noch auf andere Weise kann eine Zersetzung von Chlormetallen herbeigeführt werden, so z. B. werden Chloraluminium sowie Chlormagnesium durch Natriummetall zersetzt, ein Verhalten, welches man zur Darstellung von metallischem Aluminium resp. Magnesium benutzt.

Die Bildung von Chlormetallen durch directes Zusammentreten der beiderlei Elemente geschieht im Allgemeinen mit solcher Lebhaftigkeit, daß man beim Einbringen der meisten Metalle in trocknes Chlor Feuererscheinung beobachtet, besonders wenn das Metall sich im feinvertheilten Zustande befindet; bei einigen ist hierzu noch vorausgegangene Erwärmung erforderlich. Auch auf nassem Wege läßt sich Chlor auf Metalle übertragen; wie dies durch chlorentwickelnde Gemische geschieht, ist beim Königswasser bereits erwähnt. Aehnlich wirken in manchen Fällen Kupferchlorid und Eisenchlorid, welche dabei zu Chlorür reducirt werden. Die Ueberführung mancher Metalloxyde in Chlormetalle durch Chlorgas geschieht unter Freiwerdung des Sauerstoffs schon bei gewöhnlicher oder nur wenig erhöhter Temperatur; bei andern ist dazu stärkere Hitze und die Mitwirkung von Kohle erforderlich, welche sich mit dem Sauerstoff des Oxyds zu Kohlenoxyd oder Kohlensäure verbindet. Schwefelmetalle können durch Chlorgas in Chlormetall und Chlorschwefel umgewandelt werden. Die meisten Metalloxyde, Schwefel- und Arsenmetalle werden in trocknem Salzsäuregase, namentlich beim Erwärmen

unter Bildung von Waſſer reſp. Schwefelwaſſerſtoff und Arſenwaſſerſtoff in Chlormetalle verwandelt. Was die Wirkung der wäſſerigen Salzſäure auf Oxyde, Schwefelmetalle und die in ſaurer Löſung Waſſer zerſetzenden Metalle betrifft, ſo iſt davon ſchon die Rede geweſen. Die Unlöslichkeit des Chlorſilbers und des Queckſilberchlorürs bedingen es, daß wenn Silberſalze oder Queckſilberoxydulſalze in wäſſeriger Löſung mit Salzſäure oder einem gelöſten Chlormetall zuſammenkommen, Chlorſilber reſp. Queckſilberchlorür gefällt werden. Auf trocknem Wege können in der Hitze flüchtige Chlormetalle, z. B. Kochſalzdampf, auf die ſchwefelſauren Salze mancher Metalle (Silber, Kupfer, Blei, Zink, Eiſen, Mangan) ſo einwirken, daß ſich ſchwefelſaures Natrium und die Chlorverbindungen der betreffenden Metalle bilden.

§. 190. Vieles von dem, was über die Chlormetalle geſagt iſt, namentlich auch das Nomenclaturprincip betreffend, hat analog Anwendungen auf die Verbindungen der Metalle mit Brom, Jod, Fluor und Cyan. Brom ſteht hier dem Chlor am nächſten. Jod zeigt in ſeinem Verhalten zu den Metallen gleichfalls den allgemeinen Typus der Eigenſchaften des Chlors, in der Geneigtheit ſich mit demſelben direct auf trocknem und naſſem Wege zu verbinden, in der Gleichheit der Atomenverhältniſſe, wonach es Verbindungen mit den Metallen eingeht, in dem ſalzartigen Charakter dieſer Verbindungen, der Exiſtenz von Oxyjodiden ꝛc. In der Affinität zu einzelnen Metallen, z. B. dem Silber und noch mehr dem Palladium, wetteifert es mit Chlor und Brom, während es dieſen hierin zu den meiſten übrigen, insbeſondere den Alkalimetallen, weit nachſteht: Jodkalium iſt ja gerade wegen ſeiner Leichtzerſetzbarkeit ein ſo ausgezeichnetes Hülfsmittel, das Vorhandenſein von Ozon, ſalpetriger Säure, Waſſerſtofffuperoxyd und anderen ähnlich wirkenden Körpern nachzuweiſen. In der Löslichkeit unterſcheiden ſich mehrere Jodmetalle von den entſprechenden Chlorverbindungen: Jodblei und Queckſilberjodid ſind im Waſſer weit weniger löslich als Chlorblei reſp. Queckſilberchlorid, Jodpalladium iſt unlöslich, während Chlorpalladium ſich leicht in Waſſer löſt. — Die Fluormetalle betreffend, genüge es daran zu erinnern, daß einzelne derſelben, welche durch ihr Vorkommen in der Natur Beachtung verdienen, in ihrem Löslichkeitsverhalten ſich von den entſprechenden Chlor-, Brom- oder Jodverbindungen auffallend unterſcheiden; dies gilt beſonders von dem durch Unlöslichkeit in Waſſer ausgezeichneten Fluorcalcium; ebenſo iſt das Fluormagneſium unlöslich. — Cyan verbindet ſich nur mit den Alkalimetallen direct und auch erſt bei erhöhter Temperatur; auf Alkalien und kohlenſaure Alkalien wirkt es analog dem Chlor: es bildet damit Cyanmetall und cyanſaures Metall. Blauſäure giebt mit den baſiſchen Oxyden waſſerhaltige, mit einigen, z. B. dem Silberoxyd, waſſerfreie Cyanmetalle. Die Cyanverbindungen der Alkalimetalle ſind leicht in Waſſer löslich und werden durch die ſchwächſten Säuren unter Entwickelung von Blauſäure zerſetzt; diejenigen der Schwermetalle ſind meiſt unlöslich und durch Säuren ſchwerer zerſetzbar; zu den wenigen löslichen gehört das Cyanqueckſilber. Die Auflöſung der Cyan-Alkalimetalle reagirt ſelbſt bei ſtärkſter Ueber-

sättigung mit Blausäure alkalisch; bei längerem Kochen der wässerigen Lösung bildet sich Ammoniak und ameisensaures Alkali. Die Cyanmetalle sind sehr geneigt, sich unter einander zu Doppelverbindungen zu vereinigen; besonders sind in dieser Beziehung die Verbindungen des Cyans mit Eisen zu nennen.

§. 191. Phosphormetalle kommen mit Ausnahme des als seltener Bestandtheil im Meteoreisen enthaltenen Phosphoreisens und Phosphornickels, in der Natur nicht vor. Sie bilden sich, und zwar gewöhnlich unter Feuererscheinung, durch directes Zusammentreten von Phosphor mit dem feinzertheilten Metall, desgleichen durch Erhitzung von Metalloxyden mit Phosphorwasserstoffgas, auch beim Hineinleiten dieses Gases in die Lösung eines Metallsalzes, und beim starken Glühen phosphorsaurer Salze mit Kohle oder Wasserstoff. Auf letzterem Wege entsteht u. a. das Phosphoreisen, welches durch seine Gegenwart in metallischem Eisen diesem die unerwünschte Eigenschaft der Kaltbrüchigkeit giebt. Der geringere Gehalt des gewöhnlichen Eisens an Phosphor bedingt den Phosphorwasserstoffgeruch des beim Auflösen von Eisen in wässeriger Säure sich entwickelnden Wasserstoffs. Der Phosphorgehalt des besten Stabeisens beträgt nicht über 0,1 Procent. Beim Glühen von Metalloxyden in Phosphordampf entsteht ein Gemenge von phosphorsaurem Metall und Phosphormetall. Beim Einäschern von Pflanzensamen und andern organischen Körpern, welche reich an phosphorsauren Salzen sind, in Platingefäßen sind letztere dadurch gefährdet, daß sich leicht sprödes Phosphorplatin bildet, indem Phosphorsäure durch Kohle reducirt wird. Die Verbindungen des Phosphors mit den Metallen der Alkalien und alkalischen Erden geben mit Wasser in Berührung gebracht, Phosphorwasserstoffgas und unterphosphorigsaures Salz.

Arsenmetalle kommen unter den Metallerzen vor, namentlich Verbindungen von Arsen mit Nickel, Kobalt und Eisen; auch bilden sie sich häufig bei metallurgischen Processen. Sehr verbreitet sind kleinere Mengen von Arseneisen in den Schwefelkiesen, woraus sich das häufigere Vorkommen von Arsen in den aus der Zersetzung von Kiesen entstandenen Naturprodukten, ebenso der Arsengehalt der aus Kiesen bereiteten Schwefelsäure und der mittelst solcher Schwefelsäure dargestellten Präparate herleitet. Die Arsenmetalle sind spröde, leicht schmelzbar, krystallinisch, metallglänzend. Kleinere Beimengungen von Arsen geben dem Blei die Eigenschaft, sich zu Bleischrot verarbeiten zu lassen.

Kohlemetalle. Ueber Verbindungen von Kohlenstoff mit Metallen, welche nach bestimmtem Verhältniß zusammengesetzt sind, wissen wir noch sehr wenig. In besonderem Grade ist das Eisen geneigt, bei hoher Temperatur Kohlenstoff zu binden, weshalb alles Eisen vermöge der bei seiner metallurgischen Gewinnung obwaltenden Bedingungen kohlenstoffhaltig ist; ein Theil des Kohlenstoffs, den schmelzendes Eisen aufgenommen hatte, scheidet sich bei langsamem Erkalten als Graphit aus, ein anderer Theil bleibt mit dem Eisen verbunden und hat an den besonderen Eigenschaften der verschiedenen Modificationen des Eisens, namentlich an der Härte, auch an der Schmelzbarkeit u. s. w. großen

Antheil. Der größte am Eisen beobachtete Kohlenstoffgehalt beträgt 5,8 Procent, das harte Stabeisen enthält durchschnittlich 0,5, das weichste 0,2 Procent; im Rohstahl ist 1,25 bis 2,3, im Cämentstahl 0,9 bis 1,75 enthalten. — Auch Kupfer, Silber, Mangan, Nickel, Platin, Palladium und Iridium können sich mit Kohlenstoff verbinden und dadurch veränderte Eigenschaften annehmen. Der größte beim Kupfer beobachtete Kohlenstoffgehalt beträgt 0,2, beim Silber 3 Procent.

Die Verbindungen der Metalle mit Silicium und Bor. Neben Kohlenstoff enthält alles Eisen verschiedene Mengen (0,21 bis über 3 Procent) Kiesel, welche sich bei der Verarbeitung zu Stabeisen auf durchschnittlich 0,025 Procent vermindern. Das Eisen wird schon durch 0,3 Procent Silicium kaltbrüchig und hart. Auch mit Aluminium, Zink, Kupfer, Platin und Mangan verbindet sich das Silicium. In geschmolzenem Aluminium und Zink löst es sich auf, ein Theil desselben scheidet sich beim Erkalten der geschmolzenen Gemische in der graphit- und diamantartigen Modification aus. Besonders reichlich verbindet sich das Silicium mit Kupfer; eine solche 12 Procent Silicium enthaltende Verbindung ist weiß, sehr hart, spröde, schmilzt leichter als Silber; mit 4,8 Procent ist sie schön bronzefarbig, schmilzt so leicht wie Bronze, steht dem Eisen an Härte wenig nach, läßt sich wie dieses bearbeiten; ein daraus gefertigter Draht hat die Festigkeit des Eisendrahts. Mangan nimmt bis zu 13 Procent Silicium auf und giebt damit eine luftbeständige sehr polirfähige Verbindung. Die Entstehung von Kieselplatin hat man, da dasselbe spröde ist, bei der Benutzung der Platingeräthschaften ebensosehr wie Phosphorplatin zu meiden; es bildet sich, wenn in dem Platingefäß Kieselerde mit Kohle in Berührung stark und andauernd geglüht wird.

Stickstoffmetalle. Die Existenz solcher Verbindungen hat für uns ein doppeltes Interesse: einmal sofern sich darunter einzelne befinden, welche in ihren Zusammensetzungsverhältnissen und Eigenschaften an das Ammoniak erinnern, z. B. Stickstoffquecksilber, sodann aber und ganz besonders wegen der Art ihrer Bildung durch directes Zusammentreten freien Stickstoffgases mit den betreffenden Metallen. Aehnlich wie von den Metalloïden Bor und Silicium, so binden von den Metallen Titan, Magnesium, in geringerem Grade Zink, Eisen, Aluminium und Chrom, bei hinreichend hoher Temperatur Stickstoffgas, ohne daß, wie es beim Kalium, Natrium und besonders Baryum der Fall ist, Kohle mitzuwirken braucht, mit welcher durch Vermittelung dieser Metalle der Stickstoff sich zu Cyan verbindet; es entstehen direct Stickstoffmetalle. Eine andere Art der Entstehung von Stickstoffmetallen ist diejenige, wodurch u. a. Stickstoff-Kupfer, -Wolfram, -Molybdän, -Tantal gebildet werden, nämlich durch Erhitzen der Oxyde oder Chloride mit Ammoniak.

Von Verbindungen der Metalle mit Wasserstoff sind nur einzelne Beispiele bekannt, nämlich bei dem seines chemischen Verhaltens wegen zur Stickstoffgruppe gehörenden Antimon, dessen gasförmige Wasserstoffverbindung dem Arsenwasserstoff in den Eigenschaften und der Entstehung ähnlich ist, ferner eine gleichfalls gasförmige bei dem zur

Die Salze.

§. 193. Wie schon §. 61 bemerkt, haben die Ansichten über die Constitution der Salze so oft sich geändert als die chemischen Theorien überhaupt. Die heutige Chemie versteht unter *Salzen Verbindungen, welche dadurch entstehen, daß ein oder mehrere Wasserstoffatome in den Säuren durch Metallatome ersetzt werden.* In diesem Sinne haben wir also nicht weiter zwischen Haloïdsalzen (Chlor-, Brom- ꝛc. Verbindungen der Metalle) und Sauerstoffsalzen zu unterscheiden. Je nach dem ein- oder mehratomigen Charakter der Säuren oder der betreffenden Metalle muß nun aber die Zusammensetzung der Salze eine verschiedenartige sein.

Eine einbasische Säure, welche also nur ein durch Metall ersetzbares Wasserstoffatom enthält, kann mit einem einwerthigen Metalle nur eine Art von Salz bilden, z. B. $NO_3 K$. Ist das Metall mehrwerthig, so sind zur Bildung eines neutralen Salzes mehrere Moleküle Säure erforderlich, z. B. $(NO_3)^2 Mg = \begin{matrix} NO_3 \\ NO_3 \end{matrix} \rangle Mg$.

Die zweibasischen Säuren dagegen können zwei Reihen von Salzen bilden, *neutrale Salze*, in denen beide Wasserstoffatome durch Metall ersetzt sind, und *saure Salze*, in denen nur 1 Atom Wasserstoff ersetzt ist, letztere enthalten also noch Wasserstoff. Das einwerthige Kalium z. B. bildet mit der zweibasischen Schwefelsäure die beiden Salze $SO_4 K_2$ (neutrales schwefelsaures Kalium) und $SO_4 HK$ (saures schwefelsaures Kalium). Eine zweibasische Säure kann aber auch mit einem zweiwerthigen Metall zwei verschiedene Salze bilden. In den neutralen Salzen dieser Säuren tritt das zweiwerthige Metallatom einfach an die Stelle der beiden Wasserstoffatome, z. B. $SO_4 Mg$ (schwefelsaures Magnesium), während in den sauren Salzen zwei Säuremoleküle enthalten sind, von denen jedes ein Wasserstoffatom abgegeben hat, so daß zwei einwerthige Gruppen zurückbleiben, welche durch das Metall zusammengehalten werden, z. B. $(SO_4 H)^2 Ba = \begin{matrix} SO_4 H \\ SO_4 H \end{matrix} \rangle Ba$, saures schwefelsaures Baryum. Die neutralen Salze der zweibasischen Säuren mit dreiwerthigen Metallen sind so zusammengesetzt, daß drei Säuremoleküle durch zwei dreiwerthige Metallatome zusammengehalten werden, z. B. $(SO_4)^3 Bi_2 = \begin{matrix} SO_4 \\ SO_4 \\ SO_4 \end{matrix} \rangle\!\langle \begin{matrix} Bi \\ Bi \end{matrix}$, schwefelsaures Wismuth.

Bei den dreibasischen Säuren sind in ähnlicher Weise drei Reihen von Salzen möglich, die je nach der in ihnen noch enthaltenen Anzahl von Wasserstoffatomen als *zweifach-saure, einfach-saure* und *neutrale Salze* bezeichnet werden. Die Salze, welche z. B. das einwerthige Natrium mit der Phosphorsäure ($PO_4 H_3$) bildet, haben die Zusammensetzung: $PO_4 H_2 Na$, zweifach-saures phosphorsaures Natrium,

$PO_4 H Na_2$, einfach-saures phosphorsaures Natrium, und $PO_4 Na_3$, neutrales phosphorsaures Natrium, während die Formeln für die entsprechenden Salze des zweiwerthigen Calciums sind: $(PO_4 H_2)^2 Ca$, $PO_4 H Ca$ und $(PO_4)^2 Ca_3$.

Wir können jedoch die Zusammensetzung der Salze noch von einem andern Gesichtspunkte aus auffassen. Ebenso nämlich wie wir ein-, zwei- und mehrbasische Säuren unterscheiden, können wir auch die Hydroxyde der Metalle je nach der in ihnen enthaltenen Anzahl von Hydroxylmolekülen als *einsäurige, zweisäurige* ꝛc. *Basen* bezeichnen. Nach dieser Auffassung würden die Salze dann Verbindungen sein, in denen der Wasserstoff der Metallhydroxyde durch solche Atomgruppen ersetzt ist, welche mit Hydroxyl Säuren bilden können. Derartige Atomgruppen werden als *Säureradikale* bezeichnet. Wir würden sonach die Bildung des salpetersauren Kaliums z. B. uns nach der gewöhnlichen Ansicht so zu denken haben: $NO_3 H + KOH = NO_3 K + H_2 O$; geben wir aber der Salpetersäure die Formel $NO_2 . OH$, indem wir die einwerthige Gruppe NO_2 als das Säureradikal betrachten, so würden wir uns den Vorgang so zu denken haben, daß diese Gruppe an Stelle des Wasserstoffs im Kaliumhydroxyd (KOH) tritt, während das Wasserstoffatom dieser letzteren Gruppe mit dem Hydroxyl der Säure Wasser bildet: $KOH + NO_2 . OH = KO . NO_2 + H_2 O$.

Außer den neutralen und sauren Salzen kommen noch *basische Salze* vor, deren Entstehung wir uns so zu denken haben, daß in einer mehrsäurigen Base nicht alle Wasserstoffatome durch Säureradikale ersetzt sind. Das Bleihydroxyd z. B. hat die Zusammensetzung $Pb(OH)^2 = Pb\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$; je nachdem nun 1 Wasserstoffatom oder beide durch die Gruppe NO_2 ersetzt sind, entstehen die beiden Verbindungen $Pb\begin{matrix}O\text{-}NO_2\\OH\end{matrix}$ (basisch salpetersaures Blei) und $Pb\begin{matrix}O\text{-}NO_2\\O\text{-}NO_2\end{matrix}$ (neutrales salpetersaures Blei).

Werden in mehrbasischen Säuren die Wasserstoffatome durch verschiedene Mekalle vertreten, so nennt man die so entstehenden Verbindungen *Doppelsalze*, z. B. $PO_4 H K Na = PO\begin{matrix}OH\\OK\\ONa\end{matrix}$, phosphorsaures Kalium-Natrium. In analoger Weise können auch Doppelsalze entstehen, wenn die Wasserstoffatome mehrsäuriger Basen durch verschiedene Säureradikale vertreten werden. Verbindungen von gesättigten Molekülen wie z. B. Kalium-Platinchlorid, $Pt Cl_4 + 2 K Cl$, ꝛc. gehören zu den sogenannten *Molekularverbindungen*.

Sehr viele Salze enthalten ein oder mehrere Moleküle Wasser chemisch gebunden. Beim Erhitzen verlieren sie dies Wasser und damit zugleich ihre krystallinische Structur. Deshalb nennt man das in dieser Weise gebundene Wasser *Krystallwasser*. Manche wasserhaltigen Salze

verlieren schon beim Liegen an der Luft ihr Krystallwasser, sie verwittern; ein Beispiel hiervon bietet die bekannte Soda (kohlensaures Natrium), dieselbe zerfällt an der Luft unter Verlust ihres Wassers zu einem weißen Pulver, während die ihr entsprechende Kaliumverbindung (Pottasche) an der Luft Wasser anzieht und zerfließt. Manche von den Salzen mit Krystallwasser schmelzen schon bei mäßigem Erhitzen, indem das von dem Salze getrennte Wasser, so lange es noch nicht verdampft ist, als Lösungsmittel für das ärmere Salz dient; man sagt: das Salz schmilzt in seinem Krystallwasser. Dies Verhalten ist aber nicht zu verwechseln mit dem bei höherer Temperatur eintretenden Flüssigwerden vieler wasserfreier Salze, z. B. des Salpeters, des chlorsauren Kaliums ꝛc.

§. 194. Bei der Allgemeinheit, Reichlichkeit und Mannigfaltigkeit des Vorkommens von Salzen in unorganischen und organischen Gemischen gehört es zu den wichtigsten Aufgaben chemischer Forschung, besonders der auf das Gebiet der Landwirthschaft gerichteten Untersuchungen: neben den besonderen Eigenschaften jedes einzelnen Salzes und seiner directen sowohl als indirecten Beziehung zum organischen Leben, die mehr oder minder complicirten physikalischen und chemischen Verhältnisse zu ermitteln, welche durch das Zusammenwirken verschiedener Salze unter einander und mit den übrigen Bestandtheilen der Gemenge bedingt sind. Da Wasser der allgemeine Vermittler der physikalisch-chemischen Vorgänge im Erdboden und in den Organen des lebenden Körpers ist, so interessirt uns ganz besonders das Verhalten der Salze zum Wasser und zu wässerigen Lösungen.

In Bezug auf ihre Löslichkeit in Wasser verhalten sich die Salze sehr verschieden; einige sind in weniger als ihrem gleichen Gewichte Wasser löslich, andere wieder gelten wegen ihrer Schwerlöslichkeit als unlöslich. Unter den am leichtesten löslichen sind manche zugleich ausgezeichnet durch die Eigenschaft, Wasserdampf aus der Luft zu verdichten und in Folge dessen zu zerfließen, es geht aber diese Eigenschaft mit dem Grade der Löslichkeit nicht parallel, denn unter den besonders leicht löslichen giebt es auch solche, welche nicht zerfließen. Die Löslichkeit ein und desselben Salzes steigert sich im Allgemeinen mit der Temperatur, jedoch bei verschiedenen Salzen in sehr ungleichem Grade: während z. B. 1 Theil Kochsalz bei 14° 2,78 Theile Wasser zur Auflösung verlangt, bei 60,7°, bei 109,7° (dem Siedepunkte der concentrirten Lösung) 2,48, die Löslichkeit sich also nur wenig steigert, zeigt sich beim salpetersauren Kalium eine sehr bedeutende Steigerung: 1 Theil des Salzes löst sich bei 0° in 13,32 Wasser, bei 18° sind nur 3,45, bei 45° 1,34, bei 97° 0,424 Theile Wasser zur Auflösung erforderlich. Läßt man eine concentrirte kochende Kochsalzlösung auf 14° erkalten, so scheiden sich von den in 100 Gewichtstheilen der Lösung enthaltenen 28,735 Theilen Kochsalz nur 2,28, d. i. nicht viel mehr als $^1/_{13}$ ab, während dagegen aus 100 Theilen einer bei 97° (noch erheblich unter dem Siedepunkte der concentrirten Lösung) gesättigten Lösung salpetersauren Kaliums, welche 70,221 Salz gelöst enthält, nach dem Erkalten auf 0° 63,24, d. i. fast $^7/_8$, abgeschieden werden. Außer der Temperatur bedingt bei manchen

Salzen auch der molekulare Zustand, in welchem sie sich befinden, den besonderen Grad der Löslichkeit in reinem Wasser; dies ist z. B. der Fall beim kohlensauren Calcium, je nachdem es frisch gefällt, noch amorph oder bereits in den krystallinischen Zustand übergegangen ist, und von den beiden krystallinischen Modificationen des kohlensauren Calciums zeigt die arragonitische eine von der rhomboëdrischen etwas verschiedene Löslichkeit; ebenso lassen sich bemerkliche Verschiedenheiten in der Löslichkeit am phosphorsauren Calcium nachweisen, je nachdem es amorph oder krystallinisch, aus einer löslichen Verbindung frisch gefällt, oder eingetrocknet oder wohl gar erhitzt gewesen ist. Die Anomalie der geringeren Löslichkeit mancher Salze bei höherer als bei niederer Temperatur erklärt sich aus dem Umstande, daß diejenigen, welche sich so verhalten, z. B. das bei 33° den größten, bei höherer Temperatur einen minderen Grad von Löslichkeit zeigende schwefelsaure Natrium (Glaubersalz), Krystallwasser verlieren und dadurch zu einem minder löslichen Salze werden, welches mit der geringeren Zahl von Wassermolekülen oder wasserfrei selbst unter Wasser besteht. — In dem Maße wie in der concentrirten wässerigen Lösung eines Salzes die Bedingungen der Löslichkeit sich mindern durch Temperaturerniedrigung der Flüssigkeit oder durch Verdunstung des Wassers oder durch Hinzufügung einer Flüssigkeit, welche, wie z. B. Alkohol, sehr geneigt ist, sich mit Wasser zu mischen, das Salz aber nicht löst, scheidet sich ein entsprechender Theil des Salzes aus der Lösung ab; es kann aber auch diese Abscheidung sich verzögern, bis etwa der Zustand der Krystallinität in den Molekülen eingetreten ist; solche Lösungen, welche eine den Grad der Löslichkeit übersteigende Menge Salz enthalten, nennt man *übersättigt*. Ist das Salz überhaupt zum Krystallisiren disponirt, so nimmt es bei seiner Abscheidung aus der Lösung Krystallform an, und die Krystalle werden im Allgemeinen um so größer, wenigstens bilden sie sich um so allseitiger nach den verschiedenen Axenrichtungen aus, je mehr der Vorgang verlangsamt ist und je größer die Menge von Flüssigkeit, welche der Krystallisation unterliegt. Wir geben nachfolgend eine Zusammenstellung des Löslichkeitsgrades einer Anzahl der wichtigeren Salze:

Name und Formel des Salzes	Die zur Lösung von 1 Theil des Salzes erforderliche Wassermenge	Name und Formel des Salzes	Die zur Lösung von 1 Theil des Salzes erforderliche Wassermenge
Chlorkalium, K Cl . .	3,42 bei 0°, für jeden Grad über 0 um 0,0365 weniger	Kohlensaures Kalium, $CO_3K_2 + H_2O$ . .	0,90 bei 12,6° 0,747 " 26° 0,49 " 70°
Jodkalium, K J . . .	0,7 bei 18°	Schwefelsaures Kalium, SO_4K_2	9,3 " 18,75°
Kohlensaures Kalium, $CO_3K_2 + H_2O$ . .	1,05 " 3° 0,962 " 6°	Salpetersaures Kalium, NO_3K	13,32 " 0°

Name und Formel des Salzes	Die zur Lösung von 1 Theil des Salzes erforderliche Wassermenge	Name und Formel des Salzes	Die zur Lösung von 1 Theil des Salzes erforderliche Wassermenge
Salpetersaures Kalium .	3,45 bei 18°	Phosphorsaures Calcium, $(PO_4)^2 Ca_3$, krystallisirt	20000
	1,34 " 45°		
	0,424 " 97°	Schwefelsaures Calcium	
Chlornatrium, Na Cl .	2,78 " 14°	(Gyps), $SO_4Ca + 2H_2O$	460 bei 15°
	2,7 " 60°	Chlorbaryum, $Ba Cl_2 +$	
	2,48 " 109,7°	$2 H_2 O$	2,257 " 18°
Kohlensaures Natrium,		Kohlensaures Baryum,	
$CO_3 Na_2 + 10 H_2 O$	1,56 " 17°	$CO_3 Ba$, frisch gefällt	14137 " 15°
Saures kohlensaures		" " "	15421 " 100°
Natrium, $CO_3 H Na$	8,0 " 15°	" " "	141000 ammoniakhaltiges
Phosphorsaures Natrium			Wasser
$PO_4 HNa_2 + 12 H_2 O$	4,0 " 15°	" " "	588 mit Kohlensäure gesätt.
Schwefelsaures Natrium,			Wasser
$SO_4 Na_2 + 10 H_2 O$	8,22 " 0°		
	2,08 " 18°		
	1,0 " 25°	Schwefelsaures Baryum,	
	0,37 " 32°	$SO_4 Ba$	43000 bei 15°
	0,31 " 33°	Salpetersaures Baryum,	
Salpetersaures Natrium,		$(NO_3)^2 Ba$	20 " 0°
$NO_3 Na$	1,25 " 0°		12,5 " 15°
	1,14 " 18,5°		5,9 " 49°
	0,77 " 47°		3,4 " 86°
			2,8 " 101,6°
Chlorammonium (Salmiak) $NH_4 Cl$ . . .	2,7 " 18°	Chlorstrontium, $Sr Cl_2 +$	
Anderthalbfach kohlensaures Ammonium,		$6 H_2 O$	0,75 " 15°
		Schwefelsaures Strontium, $SO_4 Sr$ . . .	3600 " 15°
$CO_3 (NH_4)^2 +$			3544 " 100°
$2 (CO_3 H N H_4)$ . .	4,0 " 13°		
	3,3 " 16,7°	Chlormagnesium,	
Schwefelsaures Ammonium, $SO_4 (NH_4)^2$.	2,0 " 15°	$Mg Cl_2 + 6 H_2 O$.	0,6 " 15°
Salpetersaures Ammonium, $NO_3 NH_4$ . .	0,502 " 18°	Schwefelsaures Magnesium, $SO_4 Mg + 7 H_2 O$	0,799 " 18,75°
Chlorcalcium, $Ca Cl_2 +$		Kali-Alaun,	
$6 H_2 O$	0,5 " 0°	$(SO_4)^2 Al K + 12 H_2 O$	13,3 " 12,5°
	0,25 " 16°		8,2 " 21°
			4,5 " 25°
			2,2 " 37,5°
Kohlensaures Calcium,			
$CO_3 Ca$, frisch gefällt	10600 " 15°		2,0 " 50°
" "	8834 " 100°		0,4 " 62,5°
" "	65000 ammoniakhaltiges		0,1 " 75°
	Wasser		0,06 " 87,5°
		Eisenvitr., $SO_4Fe + 7 H_2O$	1,64 " 10°
" "	1100 mit Kohlensäure gesätt. Wasser		1,43 " 15°
			0,87 " 24°
			0,66 " 33°
" krystallisirt	250000		0,44 " 46°
Phosphorsaures Calcium,			0,38 " 60°
$(PO_4)^2 Ca_3$, frisch gefällt	6050		0,37 " 84°
" " "	1500 kohlensäureh. Wasser		0,3 " 100°
		Chlorblei, $Pb Cl_2$ . .	135 " 12,5°

§. 195. Die Löslichkeit der Salze erleidet vielfältige Abänderung durch die Gegenwart anderer in dem Wasser gelösten Stoffe. Wirken diese Stoffe chemisch zersetzend auf das betreffende Salz ein, z. B. wenn das neutrale phosphorsaure Calcium in eine saure Flüssigkeit gebracht wird, wobei sich das lösliche saure Salz bildet, so ist die Veränderung der Löslichkeit selbstverständlich nur eine scheinbare; es sind vielmehr neue Verbindungen von anderer Löslichkeit entstanden. In solcher Weise können auch zwei einander in wässeriger Lösung begegnende Salze durch Umsetzung ihrer Bestandtheile Produkte geben, von denen mindestens das eine unlöslich ist, oder es kann ein schwerlösliches Salz mit einem löslichen in Berührung kommend von diesem so zersetzt werden, daß seine Bestandtheile nun in löslicherer Verbindungsform auftreten. Diese Verhältnisse gehören theilweise zu den wichtigsten agriculturchemischen Forschungsobjecten, da sie in nächster Beziehung stehen zu den Bedingungen, durch welche den Pflanzen die Nahrungsstoffe aus dem Boden zugänglich werden. In dasselbe Forschungsgebiet gehören aber auch die in jene Vorgänge sich überall einmischenden zahlreichen Fälle, wo eine rein chemische Erklärung zum Verständniß der aus dem Concurriren verschiedener Stoffe hervorgehenden Löslichkeitserscheinungen nicht ausreicht. Wenn z. B. durch die Gegenwart von Zucker, Leim, Eiweiß oder einem andern indifferenten organischen Körper in der Lösung eines Metallsalzes die Fällung des Metalloxydes mittelst einer mit der Lösung vermischten stärkeren Basis verhindert wird, so ist dieses Resultat in seinen zunächst bedingenden physikalisch-chemischen Ursachen wahrscheinlich ein complicirteres, wenigstens ist zu seiner Erklärung die Annahme unbefriedigend, es sei der organische Stoff mit dem an und für sich unlöslichen Metalloxyde zu einer löslichen chemischen Verbindung zusammengetreten; wir müssen uns einstweilen damit begnügen, von der Thatsache einfach Kenntniß zu nehmen und sie uns für analoge Fälle, wie sie dem Agriculturchemiker und dem Physiologen beständig begegnen, nutzbar zu machen. Auch für andere einfachere Fälle fehlt uns noch oft ein genügender Erklärungsgrund. Wenn z. B. Kochsalz die Löslichkeit des Gypses und des schwefelsauren Strontiums steigert, ebenso Ammoniumsalze diejenige der phosphorsauren Erden oder sonstigen schwerlöslichen Bodenbestandtheile, so liegt es nahe, diese Wirkung herzuleiten von einer Umsetzung der Bestandtheile beiderlei Verbindungen, also durch die Annahme, daß z. B. Kochsalz in wässeriger Lösung und schwefelsaures Strontium sich umsetzen zu Chlorstrontium und schwefelsaurem Natrium; mischen wir aber die nur mäßig verdünnten Lösungen dieser beiden Salze mit einander, so entsteht ein Niederschlag von schwefelsaurem Strontium und aus dem Filtrate erhalten wir durch Verdunstung Kochsalz; bei näherer Prüfung finden wir, daß, wenn auch beide Salze genau zu gleichen Molekülen mit einander gemischt waren, nur ein Theil der Schwefelsäure des schwefelsauren Natriums an Strontium getreten ist und dem entsprechend nur ein Theil des Chlors in dem Chlorstrontium sich mit dem Natrium des schwefelsauren Natriums zu Kochsalz verbunden hat. Die Bedingungen, nach denen sich Umsetzungen der eben genannten Art vollziehen,

sind im Ganzen noch zu wenig untersucht, als daß sich bestimmte Gesetze darüber aufstellen ließen; es ist aber nicht zu leugnen, daß derartige Untersuchungen auf die Agriculturchemie in mancher Weise fördernd einwirken würden.

Gleichwie die schwerlöslichen Bodenbestandtheile durch Stoffe, welche ihr Löslichwerden vermitteln, in eine von den Pflanzen leicht aufnehmbare Form gebracht werden, so wirken auf die dem organischen Leben vorzugsweise dienenden Salze, nämlich Kali-, Ammoniak- und phosphorsaure Verbindungen, andere Stoffe in entgegengesetztem Sinne, versetzen dieselben nämlich durch das mechanische Band der Adhäsion in den gebundenen Zustand, wodurch sie trotz ihrer Löslichkeit vor der Auswaschung durch die Bodenfeuchtigkeit bewahrt und in dem Erdgemisch erhalten werden, aus welchem die Pflanzen ihre Nahrung entnehmen. Einer gleichen Beziehung dürfen wir es beimessen, daß dieselben Salze vermöge der relativ größern mechanischen Adhäsion, welche die aufsaugenden Organe der Pflanzen gegen sie ausüben, jenem gebundenen Zustande entzogen und in die Zellsäfte übergeführt werden, wo sie sich an dem organisch-chemischen Processe activ betheiligen; und aus einer Zellregion in die andere bis zuletzt in die Fructificationsorgane übergehend, genießen sie fortgesetzt den Vorzug, mit den festen Gewebstheilen der Zellen in innigerer Verbindung zu bleiben. Daß im Thierkörper das Verhältniß ein ähnliches sei, erkennen wir u. a. an der Vergleichung der Aschenbestandtheile der Blutkörperchen mit denen des Blutserums: in 1000 Gewichtstheilen menschlichen Blutes kommen auf die Blutkörperchen durchschnittlich 1,5 Chlorkalium, kein Chlornatrium, 0,066 schwefelsaures Kalium, 1,0 phosphorsaures Kalium, 0,33 phosphorsaures Natrium; dagegen auf das Plasma 0,2 Chlorkalium, 2,7 Chlornatrium, 0,137 schwefelsaures Kalium, kein phosphorsaures Kalium, 0,2 phosphorsaures Natrium.

Unter den für das organische Leben wichtigen allgemeinen Eigenschaften der Salze ist hier noch auf die durch sie bedingte Modificirung der Capillaritäts- und Diffusionsverhältnisse der organischen Flüssigkeiten hinzuweisen, deren ausführlicheres Studium zweifelsohne zu manchen wichtigen Aufschlüssen führen dürfte.

Die Gruppe der Alkalimetalle.

§. 196. Unter Alkalien versteht man diejenigen Metalloxyde (Hydroxyde), welche sowohl für sich, wie in schwächerem Grade als kohlensaure Verbindungen, sich durch einen nach ihnen benannten Complex von Eigenschaften auszeichnen. Ihre an und für sich hervorragende Affinität zu Säuren erscheint für die Reactionen auf nassem Wege durch ihre Löslichkeit in Wasser in solchem Grade gesteigert, daß sie den größten chemischen Gegensatz gegen jene in allen wesentlichen Beziehungen repräsentiren. Die Wirkung auf die beiden zur Wahrnehmung chemischer Verhältnisse dienenden Sinne, Geschmack und Geruch, ist eine specifische;

wir sprechen von alkalischem Geschmack, ebenso von dem durch den Dampf oder Staub jener Körper verursachten alkalischen Geruch. Zu den bezeichnenden Eigenthümlichkeiten gehört ferner das Verhalten gegen verschiedene organische Körper: sie wirken lösend auf Albuminate und verwandte Stoffe, z. B. die Epidermis, welche von wässerigen Alkalien schon bei gewöhnlicher Temperatur erweicht und gelöst, daher schlüpfrig gemacht wird; Fette werden durch Alkalien verseift; die gewöhnlichen blauen Blüthenfarben werden durch sie grün, gelbe Pflanzenfarben roth oder rothbraun, rothe purpurn, gelbe roth gefärbt, und die meisten dieser Farbenwandlungen durch Säuren wieder aufgehoben; in besonderem Grade empfindlich ist die Reaction gegen Lackmusfarbstoff, welcher durch Alkalien gebläuet, und gegen Curcumafarbstoff, welcher gebräunt wird.

Die in diese Gruppe gehörenden Metalle sind sämmtlich einwerthig. Außer den beiden bekanntesten Elementen Kalium und Natrium gehören hierher noch Rubidium, Cäsium und Lithium. Die Verbindungen des zusammengesetzten Ammoniums schließen sich in allen ihren Eigenschaften so eng an die Alkaliverbindungen an, daß sie mit diesen zusammen besprochen werden müssen.

Das Kalium.

Zeichen: K, Atomgewicht = 39,137.

§. 197. In den Eigenschaften des Kaliums, besonders seiner großen Affinität zum Sauerstoff, vermöge deren es schon bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser lebhaft zersetzt, liegt es begründet, daß von einem Vorkommen des reguliniſchen Metalls in der Natur nicht die Rede sein kann. Um so universeller sind Kaliumverbindungen über die ganze Erdoberfläche verbreitet: kieselsaures Kalium gehört zu den Bestandtheilen der an der Zusammensetzung der ältern Gebirgsarten und der vulkanischen Eruptionsmassen betheiligten Mineralien. Von diesen Mineralien den Kaligehalt aller späteren Erdbildungen herleitend, verfolgen wir ihn in die Erdgemische und Gewässer, welche den Gewächsen als Standort und als Vorrathskammer für die zu ihrer Ernährung wichtigen Mineralstoffe, also auch namentlich das Kali dienen. Als Beispiele jenes ursprünglichen kalihaltigen Gebirgsmaterials genüge es, an die Granite, Syenite, Gneiße, Grünsteine, Porphyre, Melaphyre, Trachyte, Basalte und Laven zu erinnern. Der wegen seines Kaligehaltes besonders in Betracht kommende Bestandtheil in dem Gemenge von Mineralien, woraus diese Gebirge zusammengesetzt sind, ist der Feldspath, und unter den verschiedenen Feldspatharten wiederum hervorragend die häufigere mit dem Namen Orthoklas unterschiedene Varietät. Da dieses Mineral und der seinen Kaligehalt aufschließende Zersetzungsproceß bei der Thonerde unter den Silicaten derselben ausführlicher abgehandelt werden wird, so ist dort das Nähere darüber nachzulesen. Der Kaligehalt des normalen Orthoklas-Feldspaths beträgt 16,7 Procent. Unter den kalihaltigen

Mineralgemengtheilen jener Gebirgsarten prävalirt nächst dem Feldspath der Glimmer, durchschnittlich 8 bis 10 Procent Kali enthaltend. Die Granite ꝛc. und die Eruptionsgesteine lassen sich nach ihrem Kieselsäuregehalte in kieselreiche und kieselärmere theilen; jene sind zugleich durch größeren, durchschnittlich auf 5 bis 6 Procent zu veranschlagenden Kaligehalt ausgezeichnet, während bei den andern, wozu die Diorite, Melaphyre, Basalte und augitische Laven gehören, der durchschnittliche Kaligehalt nur halb soviel beträgt, und dagegen die alkalischen Erden vorherrschen. Daß durch den chemischen und mechanischen Zersetzungsproceß der Gebirgsarten das Kali aus dem Feldspath lösliche Verbindungsform annimmt, spricht sich in dem auf durchschnittlich weniger als 2 Procent verminderten Kaligehalte der zurückbleibenden (thonigen) Verwitterungsprodukte aus; der in Lösung übergegangene Theil des Kalis hat, durch Wasser fortgeführt, an den sedimentären Bildungen Theil genommen, und ist auf diese Weise zu einem allverbreiteten Gemeingut der ganzen Erdoberfläche geworden. Die Ackererden enthalten das Kali theils in bereits aufgeschlossener löslicher Form, theils noch unaufgeschlossen in den Feldspathkörnern, Glimmerblättchen ꝛc., welche zu den sandigen Gemengtheilen des Bodens zählen, und durch langsam fortgesetzte Verwitterung für das durch Auswaschung und durch die Vegetation dem Boden entzogene Kali mehr oder minder Ersatz leisten können. In den gewöhnlichen Bodenarten beträgt die Menge des durch Wasser ausziehbaren Kalis 0,001 bis 0,009, ferner der durch verdünnte Salzsäure ausziehbare Theil des Kalis 0,1 bis 0,5 Procent vom Gewicht der Erde, der in verdünnter Salzsäure unlösliche Theil 0,2 bis 3,5 Procent. Die Eigenschaft des Bodens, die Löslichkeit der Kalisalze durch Absorption zu vermindern, wird beim Thon näher besprochen werden. Unter den in landwirthschaftlicher Beziehung, nämlich wegen reichlichen Gehaltes an löslichen Kaliumverbindungen als Düngungsmaterial wichtig gewordenen Mineralien sind gewisse Salzgemische zu nennen, welche in Verbindung mit Steinsalzlagern vorkommen, besonders das bei Staßfurt, über dem Steinsalz im Uebergange von den gyps- und anhydritreichen Lettenschichten, der ökonomischen und technischen Verwendung erschlossene sogenannte Abraumsalz; dasselbe ist gleichwie überhaupt so auch besonders in dem Kaligehalte von sehr verschiedener den Handelswerth bedingender Zusammensetzung: in 100 Gewichtstheilen desselben variirt die Menge der Kalisalze (Chlorkalium und schwefelsaures Kalium) von 1 bis 25, darf aber wohl im großen Durchschnitt nicht über 1 bis 3 Procent angenommen werden. Das sonstige Vorkommen größerer Mengen von löslichen Kalisalzen in festen Gebilden der Mineralwelt ist hauptsächlich durch den Alaun und den Salpeter repräsentirt. — Unter den natürlichen Gewässern ist in Betreff des Gehaltes an Kaliumverbindungen zunächst des Meerwassers zu gedenken: auf 100 Gewichtstheile Chlornatrium in demselben dürfte im Durchschnitt etwas über 1,25 Chlorkalium angenommen werden, sofern die vielerlei über das Wasser verschiedener Meeresabtheilungen vorliegenden Analysen gerade nach dieser Seite hin volles Vertrauen verdienen; es berechnet sich hiernach für das

Wasser des großen Oceans der Gehalt an Chlorkalium zu 0,0348 Proc. Im Wasser des todten Meeres hat man 1 bis gegen 3 Proc. Chlorkalium gefunden, in dem des kaspischen Meeres 0,065 Proc. Chlorkalium bei 0,896 Chlornatrium. Auch in allen sool- und salzreichen Mineralwässern sind neben vorwaltenden Natriumverbindungen in mannigfaltig wechselndem Verhältniß Kaliumverbindungen vorhanden. Bei den meisten dieser Wässer prävalirt das Natrium bedeutend über Kalium; es kommt aber und zwar nicht selten, namentlich bei gewöhnlichen salzarmen Quellwässern das Umgekehrte vor. Schulze fand im Liter Quellwasser aus Diluvialboden zwischen 0,002 bis 0,02 Procent Kalisalze. Der Kaligehalt des Wassers der süßen Landseeen, der Bäche und Flüsse darf im großen Durchschnitt zu höchstens 0,001 bis 0,005 Procent angenommen, und hiernach der Antheil bemessen werden, den dieses Kali an den düngenden Wirkungen solcher Wässer bei der Wiesenberieselung und bei Ueberstauungen hat.

§. 198. Das Vorkommen von Kaliumverbindungen in der organischen Welt ist ebenso constant und allgemein wie dasjenige der Phosphorsäure; sie gehören unzweifelhaft zu den wesentlichen Bestandtheilen jedes lebenden Organismus und jedes Elementarorganes in demselben. Alle in dieser Beziehung angestellten Versuche zeigen, daß, wenn den unter sonst günstigen Lebensbedingungen wachsenden Pflanzen Kaliumverbindungen entweder ganz entzogen oder in unzureichender Menge dargeboten werden, dieselben dadurch in lebensunfähigen oder mindestens krankhaften Zustand versetzt werden, daß aber normale Ernährungs- und Wachsthumsverhältnisse eintreten, sobald jenem Mangel Abhülfe geleistet wird. Weitere Bestätigung finden die aus solchen Beobachtungen gezogenen Folgerungen in der Zusammensetzung der Pflanzenaschen und besonders in dem auffallenden Grade von Unabhängigkeit des Kaligehaltes der Gewächse von der relativen Menge des Kalis zum Natron in dem Standorte. Die Pottasche, welche den löslichen Theil der Asche, also fast sämmtliche Kali- und Natronverbindungen der eingeäscherten Gewächse repräsentirt, enthält von allerlei Pflanzen und Pflanzentheilen herrührend gegen 90 Procent und darüber Kaliumsalze, daneben meist nur unter 5 Proc. und nicht selten kaum Spuren von Natriumverbindungen, während unter den löslichen Bestandtheilen des Standortes der Gewächse das Verhältniß der beiderlei Alkalien zu einander ein sehr variables ist. Die zahlreichen das Verhältniß der Aschenbestandtheile der Pflanzen zu der Zusammensetzung des Bodens nachweisenden Analysen sind ebenso viele Bestätigungen für das Vermögen und die Neigung der Gewächse, aus den ihnen zur Aufnahme dargebotenen Stoffgemischen sich das Kali anzueignen. Am meisten tritt dies bei den See- und Seestrandspflanzen hervor: sie enthalten eine nach Maßgabe der Zusammensetzung des Seewassers große Menge von Kaliumsalzen, weshalb auch der lösliche Theil ihrer Aschen, welcher an den spanischen, französischen, schottischen und irischen Küsten zu Soda verarbeitet wird, schon seit langer Zeit weniger wegen seines Gehaltes an Natriumsalzen, als wegen der reichlich darin enthaltenen Kaliumverbindungen und Jod technische Verwerthung findet.

Am meisten tritt von den Alkalien in den Fructificationsorganen der Pflanzen, besonders im Samen, das Kali hervor: die Asche dieser Organe enthält selten unter 30 Procent Kali und daneben entweder nur Bruchtheile eines Procents Natron oder kaum nachweisbare Spuren desselben. Da die Kenntniß von der Menge des Kalis in den verschiedenen Gewächsen von großer agronomischer Wichtigkeit ist — es beurtheilt sich ja darnach der Anspruch, den sie bei der Cultur an den Boden und Dünger machen, und der durch den Kaligehalt bedingte Werth der letzteren, überhaupt das auf das Kali bezügliche statische Verhältniß der Pflanzenproduktion im weitesten Umfange; bei den wildwachsenden Pflanzen die auf den Kaligehalt bezügliche Bodenbeschaffenheit ꝛc. —, so geben wir nachstehend eine Uebersicht der in 100 Gewichtstheilen trockener Pflanzensubstanz enthaltenen Kalimengen, in abgerundeten durchschnittliche Gültigkeit beanspruchenden Zahlen ausgedrückt, nach denen sich, soweit sie auf die Culturgewächse Bezug haben, zugleich das Kaliquantum leicht berechnen läßt, welches in dem Ernteertrage von einer bestimmten Bodenfläche enthalten ist:

Name der Pflanze resp. des Pflanzentheils	Aschenprocente	Procentgehalt der Asche an K_2O	Menge von K_2O in 100 Th. der trocknen Pflanzensubst.
1. Ganze Pflanzen in der Blüthe.			
Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Mais	7	30	2,1
Verschiedene Wiesengräser	5 bis 10	25 bis 30	1,25 bis 3,0
" sonstige Wiesenpflanzen	4 " 12	25 " 30	1 " 3,6
" Kleearten, Wicken, Erbsen, Bohnen	5 " 10	25 " 35	1,25 " 3,5
Kartoffeln	12 " 15	30 " 35	3,6 " 5,25
Raps, Kohl	6 " 10	20 " 30	1,2 " 3,0
Spörgel	10	35	3,5
Hopfen	10	20	2,0
Buchweizen	6	25	1,5
Rübenartige Pflanzen	9 " 15	25 " 30	2,25 " 4,5
Verschiedene Ackerunkräuter	5 " 15	25 " 35	1,25 " 5,25
" Gemüsepflanzen			
Flachs, Hanf	4 " 6	15 " 30	0,6 " 1,8
2. Samen.			
Weizen	1,75 " 2	30 " 35	0,5 " 0,7
Roggen	2	30 " 35	0,6 " 0,7

Name der Pflanze resp. des Pflanzentheils	Aschenprocente	Procentgehalt der Asche an K_2O	Menge von K_2O in 100 Th. der trocknen Pflanzensubst.
Gerste, nackt	1,8	35	0,63
" mit den Spelzen	2,5	25	0,625
Hafer, nackt	2	38	0,66
" mit den Spelzen	3,5	15 bis 20	0,525 bis 0,7
Mais	1,5 bis 1,75	35	0,525 " 0,6
Hirse	3,5	10 " 15	0,35 " 0,525
Buchweizen	2	25 " 30	0,5 " 0,6
Erbsen	3	40 " 45	1,2 " 1,35
Linsen	2 " 3	35 " 40	0,7 " 1,2
Bohnen	3,5	40 " 45	1,4 " 1,6
Wicken	2,5	40	1,2
Flachs	4,5	30	1,35
Hanf	5 " 5,5	25	1,25 " 1,38
Senf	4 " 4,5	20 " 25	0,8 " 1,125
Leindotter	4 " 4,5	20	0,8 " 0,9
Mohn	5 " 7	20	1,0 " 1,4
Eicheln	3 " 4	60	1,8 " 2,4
Bucheckern	4 " 5	30	1,2 " 1,5
Tannensamen	4,5	30	1,35
Kiefernsamen	5	25	1,25
3. Stroh.			
Weizen	4,5 " 5	10 " 20	0,45 " 1,0
Roggen	3,5 " 4,5	15 " 20	0,525 " 0,9
Gerste	5 " 6	20 " 25	1,0 " 1,5
Hafer	5 " 8,5	20 " 25	1,0 " 2,125
Mais	3 " 6	20 " 30	0,6 " 1,8
Buchweizen	4,5	20 " 30	0,9 " 1,35
Erbsen	3,5 " 7,5	25 " 35	0,875 " 2,625
Bohnen	3,5 " 5,5	25 " 30	0,875 " 1,65
Wicken	5 " 7	25 " 30	1,25 " 2,1
Flachs	4 " 5,5	35 " 40	1,4 " 2,2
Hanf	3,5 " 4,5	10 " 20	0,35 " 0,9
4. Blätter.			
Tabak	18 " 27	30	5,4 " 8,1
Runkelrüben	13 " 21	30 " 35	3,9 " 7,35
Turnips	9 " 12	15 " 25	1,35 " 3,0
Kartoffeln	12 " 15	15 " 25	1,8 " 3,75
Weißkohl	12	20 " 40	2,4 " 4,8
Möhren	15 " 22	10 " 20	1,5 " 4,4
Spinat	20	15 " 30	3,0 " 6,0
Hanf	15 " 22	15 " 25	2,25 " 5,5
Hopfen	12 " 15	15 " 20	1,8 " 3,0
Lattich-Salat	20 " 25	15 " 25	3,0 " 6,25
Gräser	10 " 12	20 " 35	2,0 " 4,2
Baumlaub im Frühjahr	5 " 12	45 " 50	2,25 " 6,0
" " Herbste	10 " 15	10 " 25	1,0 " 3,75

Name der Pflanze resp. des Pflanzentheils	Aschenprocente	Procentgehalt der Asche an K_2O	Menge von K_2O in 100 Th. der trocknen Pflanzensubst.
5. Wurzeln, Knollen, Stolonen und Zwiebeln.			
Kartoffeln	3,5 bis 5	50 bis 65	1,75 bis 3,25
Runkelrüben	5 " 10	35 " 50	1,85 " 5,0
Turnips	6 " 8	40 " 60	2,4 " 4,8
Topinamburs	4 " 6	45 " 50	1,8 " 3,0
Möhren	8 " 12	20 " 35	1,6 " 4,2
Spargel	6 " 7	25 " 50	1,5 " 3,5
Kleewurzeln	4 " 12	30 " 50	1,2 " 6,0
Krappwurzeln	8	25 " 30	2,0 " 2,4
Stolonen von Huflattich	3	50	1,5
Zwiebeln (Allium Cepa)	5 " 6	40 " 45	2,0 " 2,7
6. Hölzer.			
Eiche, Kernholz	0,2 " 0,25	8 " 13	0,016 " 0,0325
" mit Splint	0,4 " 0,5		
" Zweige	2,0 " 2,25	10 " 20	0,02 " 0,045
Rothbuche	0,35 " 0,4	10 " 20	0,035 " 0,08
Weißbuche	0,3 " 0,5	10 " 15	0,03 " 0,075
Erle	0,3 " 0,5	10 " 15	0,03 " 0,075
Esche	0,3 " 0,5	10 " 15	0,03 " 0,075
Tanne	0,3 " 0,35	10 " 15	0,03 " 0,075
Fichte	0,3 " 0,35	10 " 15	0,03 " 0,075
" Zweige	1,5	15 " 20	0,225 " 0,30
Kiefer	0,143 " 0,19	8 " 12	0,0114 " 0,0228
Lärche	0,3 " 0,35	10 " 15	0,03 " 0,0525
Weinrebe	2,5 " 2,9	30 " 40	0,70 " 1,16
7. Rinden, desgl. einzelne Blüthen- und Fruchttheile.			
Rinden verschiedener Bäume	5 " 10	2,0 " 16,0	0,1 " 1,6
Rinden junger Triebe im Frühjahr	8 " 9	40 " 55	3,2 " 4,95
Rinden junger Triebe im Herbste	6 " 7	10 " 25	0,6 " 1,75
Blüthenstengel der Roßkastanie	11,36		5,1 " 5,68
Kelchtheile	6,65		2,99 " 3,325
Staubfäden	6,56	45 " 50	2,95 " 3,28
Blumenblätter	6,10		2,75 " 3,05
Unreife Früchte	4,39		1,97 " 2,195
Weibliche Hopfenblüthen	6,5	31,7	2,06
Leinsamenhüllen	7,37	25,8	1,9
Perikarpium von Erbsen	6,76	25 " 30	1,69
" " Bohnen	7,91	25 " 30	1,98 " 2,37
Embryo von Roggen " " Weizen	5,5 " 6	43 " 48	2,36 " 2,88
8. Algen und Pilze.			
Meeres-Algen (Fucus etc.)	10 " 50	4 " 22	0,4 " 11,0
Bierhefe	7 " 8	30 " 40	2,1 " 3,2

Sehr belehrend über die besondere Beziehung des Kalis zu den organisch-chemischen Processen in der lebenden Pflanze sind die an einzelnen Gewächsen angestellten Beobachtungen, welche sich auf die Vertheilung der Elementarbestandtheile sowohl der verbrennlichen wie der aschegebenden Substanz auf alle einzelnen Organe, und zwar von der ersten Entwickelung der Pflanze an bis zu vollendeter Vegetation beziehen. Von den zahlreichen werthvollen Beobachtungen dieser Art sind verschiedene in den „landwirthschaftlichen Versuchsstationen" veröffentlicht. Ganz besonders ist aber die Arbeit von Nobbe „Ueber die organische Leistung des Kaliums in der Pflanze" geeignet, unsere Kenntniß über das Verhältniß des Kalis zur Vegetation zu bereichern. Nach allen diesen Versuchen haben wir das Kali als einen Stoff zu erkennen, welcher in den Pflanzen überall da und unter solchen Umständen vorwiegend auftritt, wo der Stoffwechsel am lebhaftesten stattfindet, oder wo Materialien zu einem solchen aufgespeichert werden. Es stellt sich daher das Kali als ein unentbehrliches Pflanzennahrungsmittel heraus; nach den Versuchen von Nobbe ist dabei zu beachten, daß die Verbindungsform, in welcher dasselbe den Pflanzen dargeboten wird, von wesentlichem Einfluß auf die Vegetation ist, und daß die geeignetste Form Chlorkalium ist. — Aus der nähern Kenntniß von dem Kalibedürfniß der Culturgewächse leitet sich von selbst die Werthschätzung des Kalis bei allen auf Pflanzenernährung, Bodenreichthum, Bodencultur und Düngung bezüglichen einzelnen Fragen her.

Der thierische Organismus entnimmt das zu seiner Ernährung und Erhaltung nöthige Kali aus der Nahrung, welche, sei sie nun vegetabilischen oder animalischen Ursprungs, neben der den Haupttheil ihrer trockenen Masse ausmachenden organischen Substanz stets ausreichende Mengen von Kaliumverbindungen enthält, also nach dieser Seite keiner Ergänzung bedarf, wie sie bei den Pflanzenfressern in Bezug auf Natriumverbindungen durch eine Zugabe von Kochsalz nöthig ist. Die näheren Beziehungen der Kaliumverbindungen zu den zoochemischen Processen kennen wir nicht, wir können ihre Bedeutung nur errathen aus einem gewissen typischen Verhältniß ihres Vorkommens in den einzelnen Organen des Thierkörpers, besonders aus dem Unterschiede ihrer Menge gegenüber den Natriumverbindungen in den Blutkörperchen verglichen mit dem Blutserum, im Eidotter zum Eiweiß, in der Fleischflüssigkeit, in Drüsensäften ꝛc. In 100 Gewichtstheilen der 0,75 bis 1,5 Procent betragenden unorganischen Bestandtheile des Blutes ist ungefähr die Hälfte Chlornatrium, außerdem im Blute der Pflanzenfresser 10 bis 30 Theile hauptsächlich an Phosphorsäure und Kohlensäure gebundenes Natron und 5,5 bis 10 Kali, im Blute der Carnivoren 2 bis 6 Theile an Säuren gebundenes Natron und 15 bis 20 Kali, im Blute der Omnivoren 2 bis 7,5 Natron und 11 bis 22,5 Kali. Die ungleiche Vertheilung der Kaliumverbindungen und Natriumverbindungen in den Blutkörperchen gegen den flüssigen Theil des Blutes ist sehr bedeutend: sie beträgt dort das Zehnfache von derjenigen des Plasma's. Auffallend ist ferner das Prävaliren des Kalis über das Natron in der Milch.

Diese enthält 0,5 bis 0,75 Procent unorganische Bestandtheile, welche sich in ihrer Zusammensetzung weit mehr derjenigen der Blutkörperchen als des Blutserums nähern; in 100 Gewichtstheilen der Milchasche fand man auf 6—8 Natrium 15 bis 25 Kalium. In der Galle dagegen überwiegen die Natriumverbindungen: 100 Gewichtstheile Galle enthalten ungefähr 0,65 unorganische Substanz (4,64 Procent der eingetrockneten Galle) und in 100 Theilen Gallenasche fand man 27,7 Chlornatrium, 4,8 Kali, 76,73 Natron. Die trockene Substanz des Fleisches enthält durchschnittlich 4 Procent unorganische Substanz; in 100 Theilen Fleischasche sind 45 bis 50 Theile Kali und nur 2 bis 4,5 Natron enthalten. Auch im Gehirn, dessen trockene Substanz ungefähr 4,5 Procent unorganische Bestandtheile enthält, prävalirt unter diesen das Kali über das Natron so, daß auf 33 Theile Kali nur 5 Theile Natron kommen. In den 4 bis 4,5 Procent unorganischen Bestandtheilen der trocknen Substanz der Leber kommen auf 25 bis 35 Theile Kali 11,5 bis 14,5 Natron. Die unorganische Substanz der Fäces und des Harns ist schon von der Zusammensetzung der Nahrung wesentlich beeinflußt; es zeigt sich aber auch hier ein gewisses typisches Verhältniß in der Vertheilung der Alkalisalze: in 100 Theilen Asche menschlichen Harns fand man 67,26 Chlornatrium, 1,33 an Säuren gebundenes Natron, 23,64 Kali, dagegen in 100 Theilen Asche von den Fäces derselben Person 4,33 Chlornatrium, 5,07 Natron und 6,1 Kali.

§. 199. Die Darstellung des Kaliummetalls. Das Kalium wurde zuerst von H. Davy durch Zersetzung des Hydroxyds mittelst eines starken galvanischen Stromes dargestellt. Diese Methode eignet sich aber nicht für die Darstellung in größerem Maßstabe, man bedient sich am zweckmäßigsten des kohlensauren Kaliums und der bei Weißglühhitze hoch gesteigerten Affinität des Sauerstoffs zu Kohle. Als Material benutzt man ein inniges Gemenge von wasserfreiem kohlensaurem Kalium mit Kohle, welches man durch Glühen von Weinstein in einem bedeckten Tiegel (bei Luftabschluß) erhält. Das kohlensaure Kalium wird in der Glühhitze durch Kohle so zersetzt, daß die Kohlensäure zu Kohlenoxyd reducirt wird, während das Kalium bei der zu diesem Processe nothwendigen Temperatur dampfförmig entweicht und unter Steinöl verdichtet wird. Außer dem Kalium sammelt sich in der Vorlage eine schwarze, hauptsächlich aus Kohlenoxydkalium bestehende Masse an, welche sehr zu Explosionen geeignet ist. Das erhaltene Metall wird durch Rectification aus einer eisernen Flasche mit steinölhaltender Vorlage gereinigt.

Eigenschaften des Kaliums. Es ist ein bei 0° sprödes, bei gewöhnlicher Temperatur wachsweiches Metall, welches bei 62,5° schmilzt. In schwacher Rothglühhitze ist es dampfförmig; der Dampf ist smaragdgrün gefärbt. Auf frischer Schnittfläche zeigt es schönen Metallglanz mit weißer, schwach ins Bläuliche ziehender Farbe. In dem guten Wärme- und Elektricitätsleitungsvermögen schließt es sich den andern Metallen an. Sein spec. Gewicht ist bei 15° = 0,865, die specifische Wärme = 0,16. — Das Kalium überzieht sich an der Luft unter

Phosphorescenzerscheinung schnell mit einer Oxydhaut, wobei kleinste Mengen atmosphärischer Feuchtigkeit den Oxydationsproceß disponiren, denn in absolut trockner Luft erhält sich die frische Schnittfläche bei gewöhnlicher Temperatur blank. Um es vor Oxydation geschützt zu erhalten, bewahrt man es unter Steinöl, einer sauerstofffreien (nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden) Flüssigkeit, oder in zugeschmolzenen Glasröhren auf. An der Luft erhitzt entzündet es sich und brennt mit violetter Flamme. Wasser wird von Kalium mit größter Lebhaftigkeit zersetzt; eine auf Wasser geworfene Kaliumkugel entzündet sich sogleich, und mit violetter Flamme auf dem Wasser rotirend verschwindet sie allmälig, indem das gebildete Kaliumhydroxyd sich in dem Wasser löst; das zuletzt zurückbleibende glühende Kalikügelchen giebt gewöhnlich, wenn es bis zum Benetztwerden abgekühlt ist, Veranlassung zu einer Detonation, welche durch die dabei umhergeschleuderten Kalistückchen dem Auge gefährlich werden kann. Ebenso wie dem Wasser entzieht das Kalium auch vielen andern Oxyden den Sauerstoff, besonders in der Glühhitze, so z. B. der Kohlensäure, Kieselsäure, Borsäure ꝛc. Da das wohlfeilere Natrium hierin dem Kalium nahe steht, so giebt man ihm in den meisten Fällen, wo es sich zur Geltendmachung kräftiger Reductionswirkungen handelt, z. B. zur Darstellung von Aluminium und zu Versuchen über das Verhalten organischer Stoffe unter solchen Einflüssen, den Vorzug. In ähnlicher Weise entzieht das Kalium andern Verbindungen Chlor, Fluor ꝛc.

Verbindungen des Kaliums mit Sauerstoff und Hydroxyl.

§. 200. Wenn auch mindestens zwei Verbindungen des Kaliums mit Sauerstoff bekannt sind, ein Oxyd und ein Superoxyd, so wird unser Interesse doch weit mehr von der Hydroxydverbindung in Anspruch genommen. Das Kaliumoxyd (Kali), K_2O, wird dargestellt durch Erhitzen von Kalium mit Kaliumhydroxyd, und stellt eine weiße Masse dar, welche bei Rothglühhitze schmilzt und in noch höherer Temperatur sich verflüchtigt. Es zieht begierig Wasser an und verbindet sich mit diesem unter starker Reaction zu Hydroxyd. Das Kaliumsuperoxyd, K_2O_4, entsteht bei gelindem Erhitzen von Kalium in trocknem Sauerstoffgas; es ist ein pomeranzengelbes Pulver; mit Wasser giebt es Hydroxyd und Sauerstoff.

Kaliumhydroxyd (Kalihydrat, Aetzkali) KOH. Die Darstellung desselben beruht darauf, daß man auf die Lösungen gewisser Kalisalze stärkere Basen einwirken läßt, durch welche unter den obwaltenden Umständen die Säure gebunden und in eine unlösliche Verbindung umgewandelt wird, von welcher die Aetzlauge, d. i. die wässerige Lösung des freigewordenen Hydroxyds, klar abgenommen, eingedampft und bis zur Austreibung des überschüssigen Wassers erhitzt wird. Besonders eignen sich hierzu das kohlensaure Salz, welches durch Kalk, und das schwefelsaure Salz, welches durch Baryt zersetzt wird. Außerdem läßt

sich salpetersaures Kalium durch Glühen mit metallischem Kupfer, oder mit Eisenoxyd zusammengeschmolzen in einer Wasserstoffatmosphäre so zersetzen, daß Kaliumoxyd mit dem Eisenoxyd resp. dem gebildeten Kupferoxyd gemengt zurückbleibt und mit Wasser ausgezogen eine Aetzkali-Lauge giebt. — Bei weitem am häufigsten geschieht die Darstellung des Aetzkalis aus kohlensaurem Kalium und Kalk. Die Reinheit des Produkts hängt von derjenigen der Materialien ab. Da diese, namentlich ein vollkommen reines kohlensaures Kalium schwer zu erzielen sind, während schwefelsaures Kalium sich leicht rein erhalten läßt, so wendet man gewöhnlich das letztere an, um ein möglichst reines Aetzkali zu erhalten. Zu den meisten Verwendungszwecken genügt ein nur annähernd reines Produkt, und ist daher kohlensaures Kalium das in der Regel benutzte Material. Den zur Zersetzung desselben bestimmten Kalk verschafft man sich durch Brennen eines möglichst reinen Kalksteins.

Bereitung des Aetzkalis aus kohlensaurem Kalium. Bei Gegenwart einer hinreichenden Menge von Wasser, nämlich mindestens 10 bis 12 Theilen auf 1 Theil Salz, wird dem kohlensauren Kalium durch Calciumhydroxyd (Kalkhydrat) alle Kohlensäure entzogen, während umgekehrt eine concentrirte Lösung von Aetzkali dem kohlensauren Calcium Kohlensäure entzieht. Man löst das auf Aetzkali zu verarbeitende kohlensaure Kalium in 10 bis 12 Theilen Wasser, bringt diese Lösung in einem blanken eisernen Kessel zum Sieden, und setzt nach und nach die nöthige Menge Kalk zu, welcher zuvor mit Wasser zu einem zarten nicht zu consistenten Brei gelöscht war; vor dem jedesmaligen Zusatz einer neuen Portion Kalkbrei wartet man einige Minuten, bis durch das Sieden das entstandene kohlensaure Calcium aus der zuerst flockigen amorphen Form in die körnige krystallinische übergegangen ist; mit dem Zusatz von Kalk hört man auf und sieht den Proceß als beendet an, wenn eine Probe der klaren Flüssigkeit in Kalkwasser getröpfelt keinen Niederschlag mehr giebt. Es wird sodann unter möglichster Abhaltung der Luft, deren Kohlensäuregehalt zu scheuen ist, das Sieden noch einige Zeit fortgesetzt, der Kessel mit einem gut schließenden blanken eisernen Deckel bedeckt, und nach etwa 12 Stunden, wenn das kohlensaure Calcium sich vollständig abgesetzt hat, die klare Lauge durch einen Glasheber in Flaschen zur vorläufigen Aufbewahrung abgezapft. Der Bodensatz im Kessel wird zur Ausbeutung der vom kohlensauren Calcium noch eingeschlossenen Lauge mit etwas neuzugesetztem Wasser wieder aufgekocht, und nach der Sedimentirung eine schwächere Lauge abgenommen. Die Menge des Kalkes berechnet sich einfach nach der Gleichung: $CO_3K_2 + Ca(OH)^2 = CO_3Ca + 2KOH$. Es sind also auf 100 Gewichtstheile kohlensaures Kalium 50 Theile Kalk mehr als ausreichend. Je mehr Ueberschuß an Kalk zugesetzt war, um so voluminöser wird der Bodensatz, schließt also um so mehr Lauge ein. Ebenso wie bei der Bereitung der Kalilauge, ist auch bei ihrer Aufbewahrung und nachherigen weiteren Verarbeitung der Zutritt der Luft abzuhalten, damit sie keine Kohlensäure aufnehme; auch sind organische und sonstige Stoffe fern zu halten, wodurch sie verunreinigt werden könnte; von den organischen Stoffen,

welche etwa als Filtrirmaterialien dienen sollen, ist nur reines gebleichtes Leinen- oder Baumwollengewebe zu gebrauchen, und auch dieses darf nicht mit zu concentrirter, namentlich heißer Lauge in Berührung kommen, da es davon gallertartig aufquillt. Wolle und Seide lösen sich in der Lauge, aus Holz und rohem Leinen zieht sie Farbstoffe, Lignin ꝛc. aus. Die Glasflaschen, worin Aetzlauge aufbewahrt wird, werden entweder durch Glasstöpsel verschlossen, welche ebenso wie die matte Fläche des Flaschenhalses mit Paraffin eingerieben sind, oder man gebraucht Stöpsel aus Paraffin, oder mit letzterem getränkte (darin gesottene) Korkpfropfen. Während der Aufbewahrung der Lauge, wenn öfter von dem Gehalte einer Flasche etwas gebraucht wird, kommt hinreichend Kohlensäure aus der Luft hinzu, um den darin von der Bereitung her gelöst gebliebenen Kalk als kohlensaures Calcium zu fällen. — Zu manchen Verwendungen ist die Lauge in der von ihrer ursprünglichen Bereitung herrührenden Concentration zu gebrauchen. Die weitere Concentration geschieht durch lebhaftes Kochen in einem blanken eisernen Kessel, und damit der Zutritt der Luft abgehalten sei, mit aufliegendem eisernen Deckel, in dessen Mitte eine Oeffnung zur Abführung des Wasserdampfes. So lange das spec. Gewicht nicht über 1,16 (einem Gehalte von ungefähr 16 Procent Kalihydrat entsprechend) gestiegen ist, wird das Eisen, namentlich Gußeisen, von der Lauge nicht angegriffen; dies geschieht aber bei größerer Concentration, weshalb, wenn diese erreicht oder wohl gar festes Kalihydrat dargestellt werden soll, Abdampfschalen von chemisch reinem Silber nöthig sind.

Aus heißer concentrirter Kalilauge krystallisirt beim Erkalten sogenanntes krystallisirtes Kali, auch trockenes Kali oder Aetzsalz genannt, d. i. ein Kalihydrat von der Zusammensetzung $KOH + 2H_2O$. Setzt man die Erhitzung der concentrirten Lauge fort, bis bei einer der Glühhitze nahen Temperatur der Inhalt der Schale zu einer klaren Flüssigkeit geschmolzen ist, so erstarrt derselbe beim Erkalten zu einer weißen, etwas durchscheinenden, strahlig krystallinischen Masse; dies ist das Kaliumhydroxyd oder sogenannte geschmolzene Aetzkali von der Zusammensetzung KOH. Während es noch geschmolzen ist, gießt man es aus der Silberschale auf ein kaltes Blech, zerschlägt es unmittelbar nach dem Erstarren und hebt es zur Aufbewahrung in warmen, trockenen und gut schließenden (Kohlensäure und Wasserdampf abhaltenden) Flaschen auf.

Die gewöhnlichen Verunreinigungen des Aetzkalis waren theils schon in der Lauge enthalten, theils später hinzugekommen. Zu den ersteren gehören Chlorkalium und schwefelsaures Kalium, welche in dem verwendeten kohlensauren Kalium enthalten waren, ferner Kieselsäure und Thonerde theils desselben Ursprungs, theils aus den Verunreinigungen (Thon) des Kalkes hineingekommen; vom eisernen Abdampfkessel kann das Kali eisenoxydhaltig sein, was bei Abwesenheit organischer Substanzen beim Auflösen sich ausscheidet. Etwaiges kohlensaures Kalium, was von unvollkommener Einwirkung des Kalkes, oder später durch Absorption aus der Luft hineinkam, trennt sich beim Schmelzen des

Kalihydrats von diesem; aus dem geschmolzenen Zustande erstarrte Stücke sind daher frei davon, wenn sie vor Luft geschützt aufbewahrt werden.

Ein ganz reines Kaliumhydroxyd stellt man aus schwefelsaurem Kalium dar: zu einer kochenden concentrirten Lösung von Barythydrat schüttet man pulverisirtes schwefelsaures Kalium, bis von letzterem ein kleiner Ueberschuß da ist, erkennbar daran, daß eine Probe der Flüssigkeit in Chlorbaryumlösung einen Niederschlag giebt; es wird sodann zu der Flüssigkeit vorsichtig noch so lange Barytwasser zugesetzt, als man noch eine Fällung beobachtet. Die klar abgehobene Lauge bewahrt man entweder zu unmittelbarer Verwendung auf, oder dampft sie zum Zweck weiterer Concentration in einer Silberschale ein.

Für manche technische Zwecke, z. B. zur Fabrikation von Schmierseifen, zum Bleichen ꝛc., genügt eine Kalilauge, welche nicht frei von Verunreinigungen ist und wie sie aus Holzasche oder roher Pottasche gewonnen wird. Die Darstellung einer solchen Aetzlauge geschieht der Hauptsache nach auf dieselbe Weise wie die des reineren Präparates, nur nimmt man statt des reinen Kalkes einen aus gewöhnlichem Kalkstein gebrannten. Um Holzasche auf Aetzlauge zu verarbeiten, wählt man zunächst eine Asche, welche möglichst reich an kohlensaurem Kalium ist, und zieht daher unter den Aschen der gewöhnlichen Hölzer die Buchenasche vor, welche durchschnittlich 12 Procent kohlensaures Kalium enthält. Die gesiebte Asche wird auf einem Fußboden aus Steinplatten mit Wasser besprengt, ein konischer Haufen daraus geformt, in dessen Mitte 8 bis 10 Procent vom Gewichte der Asche gebrannter Kalk zu liegen kommt, der Haufen (Aescher) darauf noch mit $^1/_3$ seines Gewichts Wasser besprengt; nachdem sich der Kalk gelöscht hat, wird der Haufen aus- und durcheinander geschaufelt und in ein konisches mit Siebboden versehenes hölzernes Gefäß, das Aescherfaß, geschüttet, worin die Masse auf den mit Stroh bedeckten Siebboden mäßig festgestampft zu liegen kommt. Man übergießt sie nun mit weichem Wasser, so daß dasselbe die Oberfläche noch einige Zoll hoch bedeckt. Oeffnet man nach 24 Stunden den unter dem Siebboden befindlichen Hahn, so fließt eine stärkere Lauge ab, welche entweder gesondert aufbewahrt und verwendet, oder mit den durch öfter aufgegossenes Wasser gewonnenen schwächeren Laugen gemischt wird. Der ausgelaugte Aescher ist wegen seines wenn auch nur geringen noch restirenden Gehaltes an Kali, besonders aber wegen der fast noch vollständig aus der Asche darin zurückgebliebenen phosphorsauren Salze ein werthvolles Düngungsmaterial, während die Abfälle von der Verarbeitung der Pottasche auf Aetzkali fast werthlos sind; denn der Hauptbestandtheil dieser Abfälle, das kohlensaure Calcium, befindet sich darin in einer Form, welche seiner Zertheilung im Boden viel weniger günstig ist als Mergel.

§. 201. Das Kalihydrat zerfließt schnell an der Luft, indem es Wasser aus derselben anzieht und sich darin löst. 1 Theil löst sich unter Erwärmen in $^1/_2$ Theil Wasser. Die wässerige Lösung ist eine farblose Flüssigkeit, deren Consistenz und spec. Gewicht mit der Concentration zunimmt. Da beim Verdünnen einer concentrirten Lösung

mit Wasser eine Volumsverminderung stattfindet, so läßt sich das spec. Gewicht von Lösungen verschiedener Concentration nicht aus demjenigen einer concentrirten Lösung berechnen. Nachstehende von Tünnermann für die Temperatur von 15° entworfene Tabelle drückt das Verhältniß der beobachteten spec. Gewichte zu den Concentrationsgraden aus. Etwas davon abweichend sind die Zahlen der daneben stehenden Dalton'schen Tabelle, welche zugleich die zugehörigen Siedepunkte angiebt:

Nach Dalton.			Nach Tünnermann.			
Spec. Gew.	Procente K_2O	Siedepunkt	Spec. Gew.	Procente K_2O	Spec. Gew.	Procente K_2O
1,68	51,2		1,3300	28,290	1,1437	14,145
1,60	47,7		1,3131	27,158	1,1308	13,013
1,52	42,9		1,2966	26,027	1,1182	11,882
1,47	39,9	129,5° C.	1,2805	24,895	1,1059	10,750
1,44	36,8	123,9 "	1,2648	23,764	1,0938	9,619
1,42	34,4	118,3 "	1,2493	22,632	1,0819	8,487
1,39	32,4	115,5 "	1,2342	21,500	1,0703	7,355
1,36	29,4	112,2 "	1,2268	20,935	1,0589	6,224
1,32	26,3	109,4 "	1,2122	19,803	1,0478	5,002
1,28	23,4	106,6 "	1,1979	18,671	1,0369	3,961
1,23	19,5	104,4 "	1,1839	17,540	1,0260	2,829
1,19	16,2	103,3 "	1,1702	16,408	1,0158	1,697
1,15	13,0	101,7 "	1,1568	15,277	1,0050	0,5658
1,11	9,5	101,1 "				
1,06	4,7	100,5 "				

Selbstverständlich haben diese Tabellen nur Anwendbarkeit auf reinere Kalilösungen, um aus dem spec. Gewichte der Lauge den Procentgehalt an Kali zu erfahren. Bei den aus Asche oder Pottasche dargestellten Laugen läßt sich wegen des mehr oder minder großen Gehaltes an Chlorkalium, schwefelsaurem Kalium und andern das spec. Gewicht beeinflussenden Verunreinigungen der Gehalt an Aetzkali nur auf dem Wege chemischer Prüfung erfahren, was am besten nach dem jetzt allgemein üblichen und durch gute käufliche Apparate unterstützten Titrirprincipe geschieht. Eine ausführliche Beschreibung dieses Verfahrens ist in den betreffenden analytischen Werken nachzusehen.

Auch in Alkohol ist das Kalihydrat leicht löslich; diese Löslichkeit kann man zur Darstellung eines recht reinen Präparates benutzen, da Chlorkalium und andere Verunreinigungen des gewöhnlichen Aetzkalis in Alkohol unlöslich sind.

Auf die Haut und noch mehr auf die zarteren Organe des menschlichen und thierischen Körpers wirkt die Kalilauge höchst ätzend, da sie im Allgemeinen thierische Substanzen leicht löst und chemisch verändert. Sie repräsentirt hierdurch, sowie durch den auch an verdünnten Lösungen

ſtark hervortretenden Geſchmack, ferner in der großen Affinität des Kalis zu Säuren in hohem Grade die alkaliſchen Eigenſchaften. Zu den für die techniſche Benutzung hauptſächlich in Betracht kommenden Wirkungen des Kalis auf andere Körper gehört die Verſeifung der Fette und die Auflöſung der die Celluloſe in den Pflanzengeweben begleitenden gefärbten, ſchleimigen ꝛc. Stoffe. Der eigenthümliche Geruch unreiner Aetzlauge rührt von Zerſetzungsprodukten organiſcher, beſonders thieriſcher Subſtanzen her, welche ſich ſchon durch den hineingefallenen Staub bilden können. Bei agriculturchemiſchen Unterſuchungen iſt das Kali dem Experimentator ein vielfach hülfreiches Mittel zu Fällungen, Aufſchließungen, Extractionen und Reinigungen.

Die Verbindungen des Kaliums mit Schwefel.

§. 202. Kalium und Schwefel mit einander erwärmt verbinden ſich unter Feuererſcheinung. Je nach dem Verhältniß beider haben die entſtehenden Verbindungen verſchiedene Zuſammenſetzung. Die Kali-Schwefellebern, das ſind die Produkte des Zuſammenſchmelzens von Schwefel mit Kalihydrat oder kohlenſaurem Kalium, desgleichen die durch Kochen von Kalilauge mit Schwefel entſtandenen Löſungen enthalten Gemiſche von Schwefelkaliumverbindungen mit ſchwefelſaurem reſp. unterſchwefligſaurem Kalium. Die Bildungsweiſen von Verbindungen von Kalium mit Schwefel ſind ſehr mannigfach, und ebenſo die Zuſammenſetzungen dieſer Verbindungen. Von den in der Natur nicht ſelten wirkenden Bedingungen der Reduction ſchwefelſauren Kaliums zu Schwefelkalium in Fäulnißgemiſchen und von der weiteren Zerſetzung dieſes Produktes an der Luft und durch Säuren iſt ſchon beim Schwefelwaſſerſtoff die Rede geweſen. Unter den Veränderungen, welche die Schwefelkaliumverbindungen an der Luft erleiden, überwiegt die Oxydation des Kaliums zu Kali und einer entſprechenden Menge Schwefel zu unterſchwefliger Säure, ſo daß deren Kaliumſalz entſteht.

Einfach-Schwefelkalium oder Kaliumſulfuret, K_2S, bildet ſich bei der Einwirkung von Waſſerſtoffgas auf ſchwefelſaures Kalium bei ſtarker Rothglühhitze; im geſchmolzenen Zuſtande iſt es ſchwarz, nach dem Erkalten zinnoberroth und kryſtalliniſch; an der Luft zerfließt es. Da bei der Bildung deſſelben die Reduction des Kalis mit derjenigen der Schwefelſäure nicht Schritt hält, und das freiwerdende Kali von der Subſtanz des Glas- oder Porzellanrohres, worin die Reduction vor ſich geht, gebunden wird, ſo iſt dem gebildeten Einfach-Schwefelkalium immer eine ſchwefelhaltigere Verbindung beigemengt. — Dieſelbe Verbindung bildet ſich auch beim Glühen von 7 Theilen ſchwefelſaurem Kalium mit 2 Theilen Kohlenpulver in einem bedeckten Tiegel. Wird zu dem Gemiſch Kienruß und zwar im Ueberſchuß genommen, ſo ſteigert ſich die Erhitzung des Schmelzproduktes, wenn es an die Luft kommt, durch beſchleunigte Bindung von Sauerſtoff bis zur Selbſtentzündung; es verhält ſich alſo als Pyrophor. — Eine wäſſerige Löſung dieſer Verbindung

erhält man, wenn man eine Portion Kalilauge in zwei Hälften theilt, die eine Hälfte durch Sättigung mit Schwefelwasserstoff in Schwefelwasserstoff-Schwefelkaliumlösung verwandelt, und dann mit der andern Hälfte mischt; diese Lösung reagirt stark alkalisch und ist geneigt, Schwefel, welcher hinzukommt, zu lösen, wodurch höhere Schwefelungsstufen entstehen; ursprünglich farblos, wird sie an der Luft gelb und entfärbt sich bei längerer Einwirkung der Luft wieder, wobei sie sich in Kaliumhydroxyd und unterschwefligsaures Kalium zersetzt.

Kaliumhydrosulfid (Kaliumsulfhydrat), KSH. Eine wässerige Lösung dieser Verbindung entsteht durch Uebersättigen von Kalilauge mit Schwefelwasserstoff. Beim Verdunsten der Lösung im Vacuum scheidet sich die Verbindung in großen farblosen Krystallen ab. Wasserfrei erhält man das Kaliumhydrosulfid durch Glühen von kohlensaurem Kalium in Schwefelwasserstoffgas, wobei Kohlensäure und Wasser entweichen; die Masse ist im geschmolzenen Zustande dunkel, nach dem Erkalten fleischroth gefärbt, zerfließt an der Luft.

Wird Schwefelkalium mit überschüssigem Schwefel erhitzt, so bilden sich je nach der dabei herrschenden Temperatur schwefelreichere Verbindungen, Kaliumpolysulfide, deren Lösungen durch Kochen von Schwefelkaliumlösung mit der nöthigen Menge Schwefelblumen erhalten werden. Säuren fällen aus diesen Lösungen unter Schwefelwasserstoffentwickelung Schwefel.

Haloidsalze des Kaliums.

§. 203. Chlorkalium, KCl. Es findet sich in der Natur krystallisirt als Sylvin, besonders aber als treuer Begleiter des Kochsalzes im Meerwasser, im Steinsalz, besonders in einzelnen die Steinsalzlager begleitenden kalireichen Salzgemischen (Staßfurter Abraumsalze), ferner in Salzsoolen und sonstigen Mineralwässern, in manchen Gebirgsarten, in Ackererden, in Pflanzensäften, Pflanzenaschen und im Thierkörper; sein Vorkommen ist schon bei den allgemeinen Besprechungen über das Vorkommen der Kaliumverbindungen erwähnt, oder wird beim Kochsalz noch weiter zur Sprache kommen. Als Bestandtheil des Urins leitet es sich zum großen Theile aus der im Thierkörper stattgefunden habenden Umsetzung des Kochsalzes und der Kalisalze der Nahrung her. Bei manchen technischen Processen, z. B. der Seife-, Glas-, Pottasche-, Salpeter- ꝛc. Fabrikation wird Chlorkalium als Nebenprodukt gewonnen und kann daraus rein dargestellt werden; gewöhnlich kommen die Gemische, in denen es enthalten ist, ohne vorausgegangene Abscheidung des Salzes zur unmittelbaren das Chlorkalium verwerthenden technischen oder ökonomischen Anwendung.

Es krystallisirt in farblosen und luftbeständigen oft säulenförmig verlängerten Würfeln; schmilzt bei schwacher Glühhitze; verflüchtigt sich in hoher Temperatur, und zwar etwas leichter als Kochsalz; schmeckt kochsalzartig; löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 2,85 Gewichts-

theilen Wasser, wenig in Alkohol. Mischt man pulverisirtes Chlorkalium mit dem Vierfachen seines Gewichtes Wasser von gewöhnlicher Temperatur, so beobachtet man eine Temperaturerniedrigung um 11,4°. Da Chlornatrium unter gleichen Umständen nur eine Temperaturerniedrigung um 1,9° verursacht, so kann man durch das Thermometer annähernd das Verhältniß beider Salze in einem Gemische beider bestimmen. Es verbindet sich mit vielen andern Chloriden zu Doppelsalzen.

Bromkalium, KBr, läßt sich auf verschiedene Weise darstellen, u. a. durch Neutralisation von Kalilauge mit Bromwasserstoffsäure und Abdampfen der Lösung. Es gleicht in der Krystallisation und im sonstigen äußeren Ansehen dem Chlorkalium; schmeckt stechend salzig; löst sich leicht und unter Wärmebindung in Wasser; schmilzt bei Rothglühhitze und verdampft in höherer Temperatur; spec. Gewicht = 2,4. Die wässerige Lösung löst reichlich Brom.

Jodkalium, KJ. Zu seiner Darstellung existiren mancherlei Vorschriften, unter denen hier nur die auf der Neutralisation von Kali oder kohlensaurem Kalium durch Jodwasserstoffsäure beruhende erwähnt sein möge. Es krystallisirt aus wässeriger Lösung in weißen wenig durchsichtigen Würfeln von 2,9 spec. Gewicht; schmilzt unter Rothglühhitze und verdampft unzersetzt an freier Luft schon bei mäßigem Glühen; zieht aus feuchter Luft Wasser an und zerfließt theilweise; schmeckt salzig scharf, die wässerige Lösung reagirt schwach alkalisch; löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 0,7 Theilen Wasser. Durch seine Löslichkeit in Alkohol (1 Theil Salz in 40 absolutem Alkohol, in 5,5 Theilen 85 procentigem Weingeist) kann es von etwa begleitenden oder in Alkohol unlöslichen Salzen, namentlich jodsaurem Kalium, befreit werden. Die Leichtzersetzbarkeit des Jodkaliums durch Ozon, salpetrige Säure und viele andere Körper, welche geneigt sind, Kalium zu binden und Jod frei zu machen, haben wir schon bei verschiedenen Gelegenheiten als eine ausgezeichnete Hülfe zur Nachweisung kleinster Mengen der betreffenden Stoffe und zu andern experimentellen Zwecken schätzen gelernt. — Die Lösung von 1 Theil Jodkalium in 4 Theilen Wasser löst schnell, eine verdünnte Lösung langsamer noch 0,765 Jod zu einer braunrothen Flüssigkeit auf; die Lösung von 1 Theil Jodkalium in nur 2 Theilen Wasser löst das doppelte Quantum (1,53 Theile) Jod, aus welcher Lösung, wenn sie verdünnt wird, sich die Hälfte des Jods abscheidet. Eine Auflösung von Jod in wässerigem Jodkalium ist das gewöhnlich benutzte Hülfsmittel zur Hervorrufung von Jodreactionen an organischen Körpern, besonders bei der mikroskopischen Untersuchung derselben.

Fluorkalium, KFl, wird dargestellt durch Neutralisation von wässeriger Fluorwasserstofffäure mit kohlensaurem Kalium und Eindampfen der Lösung. Es ist ein schmelzbares, an der Luft zerfließendes, scharf salzig schmeckendes, alkalisch reagirendes Salz, dessen Lösung Glas angreift, weshalb die Bereitung in einem Platingefäß geschehen muß. — Eine krystallisirbare Verbindung desselben mit Fluorwasserstofffäure, KFl+FlH, bildet sich, wenn man wässerige Flußsäure mit halb soviel kohlensaurem Kalium als zur Neutralisation gehört, vermischt; das beim freiwilligen

Verdampfen der Lösung krystallisirte Salz ist wasserfrei, leicht in reinem Wasser, schwerer in wässeriger Flußsäure löslich.

Kieselfluorkalium, $2\,KFl + SiFl_4$, bildet sich beim Zusammenbringen von Kieselfluorwasserstofffäure mit einem Kaliumsalze als durchscheinender irisirender Niederschlag, der in Wasser sehr schwer löslich ist; schmeckt säuerlich bitter; röthet Lackmus; zersetzt sich mit Kalihydrat und kohlensaurem Kalium in Fluorkalium und kieselsaures Kalium.

Cyankalium, KCN. Diese uns schon durch ihre Entstehung beim Weißglühen eines Gemisches von kohlensaurem Kalium und Kohle in Stickstoffgas als Beispiel der Bindung des letzteren interessant erschienene Verbindung wird rein dargestellt aus Blutlaugensalz. Braucht das Salz, z. B. zu galvanoplastischen Zwecken und anderen technischen Verwendungen, nicht rein, namentlich nicht frei von cyansaurem Kalium zu sein, so geschieht seine Bereitung durch Schmelzen eines innigen Gemenges von 8 Theilen entwässertem Blutlaugensalz mit 3 Theilen wasserfreiem kohlensaurem Kalium in einem bedeckten eisernen Gefäße; wenn eine Probe der bis zum schwachen Rothglühen erhitzten klaren Masse weiß erscheint, wird der flüssige Inhalt des Schmelzgefäßes von dem aus dem Blutlaugensalze abgeschiedenen am Boden liegenden schwammigen Eisen abgegossen und in gut schließenden Gefäßen aufbewahrt. Reines Cyankalium erhält man, wenn man eine Lösung von 1 Theil Kalihydrat in 3 bis 4 Theilen mindestens 90 procentigem Weingeist mit Blausäure sättigt, die ausgeschiedenen Krystalle auf einem Filter mit Alkohol wäscht, zwischen Fließpapier preßt und rasch trocknet. Das Cyankalium krystallisirt in Würfeln, reagirt alkalisch, schmeckt scharf und ist höchst giftig; bei Zutritt der Luft oder mit reducirbaren Oxyden geglüht oxydirt es sich zu cyansaurem Kalium; es ist deshalb ein kräftiges und viel gebrauchtes Reductionsmittel. An der Luft zerfließt es, entwickelt Blausäuregeruch und verwandelt sich allmälig in kohlensaures Kalium. Die wässerige Lösung zersetzt sich bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erhitzen rasch in Ammoniak und ameisensaures Kalium.

Rhodankalium, Schwefelcyankalium, Sulfocyankalium, CNSK. Man erhält es am leichtesten, wenn man 46 Theile entwässertes Blutlaugensalz, 17 Th. kohlensaures Kalium und 32 Th. Schwefel zusammenschmilzt und die geschmolzene Masse nach dem Erkalten mit Alkohol auskocht, welcher das gebildete Rhodankalium löst, dagegen das in der Masse enthaltene schwefelsaure Kalium und Zweifach-Schwefeleisen ungelöst läßt. Aus der heißen alkoholischen Lösung krystallisirt das Salz wasserfrei in farblosen, dem äußeren Ansehen nach an Salpeter erinnernden Nadeln oder Prismen. In feuchter Luft zerfließt es; in Wasser löst es sich schnell unter starker Temperaturerniedrigung. Es schmeckt kühlend und etwas scharf. Es dient zur Darstellung anderer Rhodanverbindungen und sonstiger Derivate, besonders aber als Reagens zur Erkennung von Eisenoxydsalzen, mit deren Lösungen es intensiv blutrothe Färbung giebt.

Verbindungen des Kaliums mit sonstigen Metalloiden.

§. 204. Stickstoffkalium, K_3N. In trockenem und reinem Ammoniakgase mäßig erwärmt, deplacirt Kalium ein Drittel des Wasserstoffs im Ammoniak und vereinigt sich mit dem Reste zu einer dem Ammoniak im der Zusammensetzung entsprechenden Verbindung, Kaliumamid KNH_2, welche im geschmolzenen Zustande als tiefblaue, bei durchfallendem Lichte grüne, nach dem Erstarren hellbraune Masse erscheint. Jenseits 100° schmilzt sie, giebt stärker erhitzt ein Gemenge von Ammoniakdampf, Stickstoffgas und Wasserstoffgas ab, und es bleibt schwärzlich gefärbtes Stickstoffkalium K_3N zurück; dasselbe ist der Entstehung und Zusammensetzung nach anzusehen als ein Ammoniak, dessen ganzer Wasserstoff durch eine äquivalente Menge Kalium ersetzt ist. Das Kaliumamid ist ein Nichtleiter, das Stickstoffkalium ein Leiter der Elektricität. Letzteres entzündet sich an der Luft von selbst und verbrennt unter Freiwerden des Stickstoffs zu Kaliumoxyd. Mit Wasser geben beide Verbindungen Kaliumhydroxyd und Ammoniak, sind daher unter Steinöl aufzubewahren.

Phosphorkalium, K_3P (?). Phosphor und Kalium in einer Wasserstoffatmosphäre erhitzt verbinden sich unter Feuererscheinung. Die Verbindung ist, wenn der überschüssige Phosphor daraus durch Erhitzung in einem Wasserstoffstrome abdestillirt wurde, kupferroth metallglänzend und krystallinisch, durch Zusammenschmelzen der beiden Bestandtheile unter Steinöl dargestellt eine dunkelgelbe aufgequollene Masse; aus letzterem Produkte läßt sich das Oel und der überschüssige Phosphor durch Schwefelkohlenstoff entfernen, und der Rückstand, nachdem der restirende Schwefelkohlenstoff durch einen Strom von Wasserstoffgas verdampft ist, als Hülfsmaterial zur Darstellung phosphorhaltiger organischer Radikale verwenden. Durch Wasser wird die Verbindung unter Entwickelung von Phosphorwasserstoff zersetzt.

Kohlenoxydkalium, K_2CO, ist ein Bestandtheil der bei der Beschreibung der Kaliumdarstellung erwähnten als Nebenprodukt dieses Processes auftretenden Masse. Kalium in einem Strome von reinem Kohlenoxyd erwärmt absorbirt das Gas und verwandelt sich bei ungefähr 80° allmälig in ein mattgraues krystallinisches Produkt, welches, indem es unter Wärmeentwickelung noch mehr Kohlenoxyd aufnimmt, dunklere Färbung annimmt und dann die angegebene Zusammensetzung zeigt. Unter Steinöl läßt sich das Kohlenoxydkalium aufbewahren, an der Luft aber absorbirt es unter Erwärmung Sauerstoff und Wasserdampf, wobei die eintretende Zersetzung mit heftiger Detonation verbunden sein kann.

Verbindungen des Kaliums mit sauerstoffhaltigen Säuren.

§. 205. Kohlensaures Kalium (neutrales), CO_3K_2. Der Umstand, daß in allen Blatt-, Stengel- und Wurzelgebilden (weniger

im Samen) der Pflanzen der größte Theil des vorhandenen Kaliums an Säuren gebunden ist, erklärt das Vorhandensein von kohlensaurem Kalium in den Pflanzenaschen. Wird weinsteinsaures Kalium oder ein anderes derartiges Salz geglüht, so zersetzt sich die (aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehende) Säure so, daß Kohlensäure entsteht, welche vom Kalium gebunden gehalten wird, und der Wasserstoff mit dem übrigen Theile des Kohlenstoffs und Sauerstoffs in Form flüchtiger Verbindungen entweicht, auch ein mehr oder minder großer Theil des Kohlenstoffs beim kohlensauren Kalium mit diesem innig gemengt zurückbleibt. Durch Ausziehen mit Wasser und Filtration trennt man das kohlensaure Kalium von der Kohle; die Auflösung in einem blanken eisernen oder noch besser silbernen Abdampfgefäße zur Trockne eingedampft giebt das Salz in fester Gestalt; dasselbe wird um so reiner, je weniger das pflanzensaure Salz anderweitige feuerbeständige Beimengungen enthielt. Von den pflanzensauren Kaliumsalzen wird das durch Reinigung des Weinsteins (welcher leichter und in größerer Menge als ein anderes dieser Salze, nämlich bei der Weinbereitung gewonnen wird) dargestellte den Hauptbestandtheil des Weinsteins ausmachende saure weinsteinsaure Kalium vorzugsweise zur Darstellung reinen kohlensauren Kaliums verwendet, daher der alte Name Weinsteinsalz. Außerdem kann aber das kohlensaure Kalium noch auf verschiedene Weise dargestellt werden, z. B. durch Verpuffen von Salpeter mit Kohle ꝛc.

Das durch Eindampfen seiner Lösung gewonnene kohlensaure Kalium ist ein weißes körniges Pulver, sehr geneigt an der Luft zu zerfließen, schmilzt in starker Rothglühhitze und verdampft bei Weißglühhitze. Zu seiner Lösung gebraucht es etwas mehr als das gleiche Gewicht Wasser; die Lösung reagirt und schmeckt scharf alkalisch, wirkt aber nicht auflösend auf die Epidermis, sondern nur erweichend, wie dies u. a. an dem Verhalten einer gewöhnlichen Aschenlauge sich zeigt, womit man beim Waschen ꝛc. die Hände in Berührung bringt. Da beim Auflösen von Kali- (grüner) Seife in überschüssigem Wasser, also beim Gebrauche derselben zum Waschen Kali frei wird, und dieses mit der in dem Wasser enthaltenen Kohlensäure sich verbindet, so kann von einer Betheiligung kohlensauren Kaliums an der Wirkung der Seife die Rede sein; die nachtheilige Wirkung der Kaliseife auf Wolle, wenn diese mit heißer Seifenlauge in Berührung kommt, läßt sich von dem auf jene Weise entstandenen Aetzkali und kohlensaurem Kalium herleiten. In Alkohol ist das kohlensaure Kalium unlöslich; wässerigem Weingeist entzieht es Wasser und bildet damit zwei Schichten, von denen die untere eine wässerige Lösung des Salzes, die obere stärkerer Weingeist ist. Beim Lösen des Salzes in Wasser wird Wärme frei. Aus Wasser krystallisirt es in langen zugespitzten Säulen mit $1\frac{1}{2}$ Molekülen Krystallwasser.

Die Verunreinigungen des kohlensauren Kaliums, auf welche man bei der Prüfung eines für rein geltenden Salzes Rücksicht zu nehmen hat, sind: schwefelsaures, phosphorsaures, salpetersaures, kieselsaures Kalium, Chlorkalium, Cyankalium, kohlensaures Natrium, kohlensaures Calcium.

Das spec. Gewicht der Lösungen von kohlensaurem Kalium betreffend, so ist dasselbe aus nachstehender von Tünnermann bei 15° C. entworfenen Tabelle zu ersehen:

spec. Gew.	Procente $CO_3 K_2$	spec. Gew.	Procente $CO_3 K_2$	spec. Gew.	Procente $CO_3 K_2$	spec. Gew.	Procente $CO_3 K_2$
1,4812	40,504	1,3585	30,349	1,2282	19,580	1,0940	8,811
1,4750	40,139	1,3480	29,360	1,2150	18,601	1,0829	7,832
1,4626	39,160	1,3378	28,391	1,2020	17,622	1,0719	6,853
1,4504	38,181	1,3277	27,412	1,1892	16,643	1,0611	5,874
1,4384	37,202	1,3177	26,432	1,1766	15,664	1,0505	4,895
1,4265	36,223	1,3078	25,454	1,1642	14,685	1,0401	3,916
1,4147	35,244	1,2980	24,475	1,1520	13,706	1,0299	2,934
1,4030	34,265	1,2836	23,496	1,1400	12,727	1,0108	1,958
1,3915	33,286	1,2694	22,517	1,1282	11,748	1,0098	0,979
1,3803	32,307	1,2554	21,538	1,1166	10,769	1,0048	0,489
1,3692	31,328	1,2417	20,539	1,1052	9,790		

§. 206. Die Pottasche. Mit Hinweis auf das oben über den Kaligehalt der Pflanzen specieller Mitgetheilte ist hier nur noch weiter daran zu erinnern, daß das kohlensaure Kalium, welches sich bei der Verbrennung von Pflanzentheilen aus den in diesen enthaltenen pflanzensauren Kaliumsalzen bildet, zu den löslichen Bestandtheilen der Aschen gehört, und daß dieses Salz unter den festen Substanzen der Aschenlauge aus Landpflanzen gegen die anderen löslichen Aschenbestandtheile prävalirt, daher der Eindampfungsrückstand der Lauge, welchen man Pottasche nennt, als unreines kohlensaures Kalium gelten kann. Die in dem Wasserauszuge der Asche enthaltene Menge des kohlensauren Kaliums repräsentirt nur mehr oder minder annähernd den ursprünglichen Gesammtgehalt der Pflanzen an jenen Kaliumsalzen, da immer ein Theil des entstehenden kohlensauren Kaliums entweder durch Verflüchtigung verloren geht oder mit der begleitenden Kieselerde und Kalkerde zu unlöslichen glasartigen Verbindungen zusammenschmilzt, auch wohl aus dem Schwefelgehalt der Pflanzensubstanz bei der Einäscherung Schwefelsäure wird, welche sich einer entsprechenden Menge des Kaliums bemächtigt. — Mit der Beschränkung des Gebrauchs von Holz als Feuerungsmaterial in allen bevölkerten Ländern ist die Holzasche ein immer seltenerer und zugleich wegen anderweitiger directer Nutzbarkeit werthvollerer Artikel geworden. Am wenigsten ist daran zu denken, daß bei dem hochgesteigerten Werthe des Holzes dasselbe anders als in Länderstrichen, wo der Pflug erst anfängt den Wald zu verdrängen, ausschließlich zum Zwecke der Gewinnung von Asche und der Verarbeitung der letzteren auf Pottasche sollte ausgenutzt werden können. Dasselbe gilt auch von den weit kalireicheren stroh- und krautartigen Gewächsen des culturfähigen Bodens, also vom Stroh und anderen Abfällen der landwirthschaftlichen Pflanzenproduktion: nur da, wo sie nicht als Viehfutter auszunutzen sind,

oder wo der Dünger fast keinen Werth hat, kann von einer lohnenden Verarbeitung derselben auf Asche die Rede sein, und nur gewisse Abfälle der technischen Verwerthung von vegetabilischen Produkten, z. B. die schlechtesten Melassereste einzelner Rübenzuckerfabriken, geben ein für die Verarbeitung auf Pottasche lohnendes Material, sofern sie so ausgenutzt sind, daß sie sich weder zur Viehfütterung eignen noch einen Düngerwerth haben, der aus anderweitigen Bestandtheilen außer den Kaliumsalzen hergeleitet werden könnte. Die Pottaschefabrikation ist daher fast ganz zurückgedrängt auf die Länderdistrikte Nordamerikas, Rußlands, Ungarns, Illyriens, Galliziens, aus denen wir das Fabrikat beziehen. — Die Asche unseres gewöhnlichen Brennholzes enthält eine je nach dem Boden zwischen 15 und mehr als 30 Procent wechselnde Menge, durchschnittlich gegen 18 bis 20 Procent, lösliche Bestandtheile, und unter diesen macht das kohlensaure Kalium ungefähr $^3/_4$ aus. Nach Maßgabe des durchschnittlichen Gehaltes der Hölzer an aschegebenden Bestandtheilen würde daher die Ausbeute an Pottasche aus dem lufttrockenen Holze durchschnittlich noch nicht $^1/_{10}$ Procent betragen. Viel reicher berechnet sich die Ausbeute aus krautartigen Pflanzen, und zwar besonders in der Zeit vor und während des Blühens: darunter giebt es nicht wenige, deren trockene Substanz mehr als 10 Procent einer zur Hälfte aus kohlensaurem Kalium bestehenden Asche giebt, so daß bei ihnen die Pottascheausbeute sich auf 1 Procent der grünen oder 5 Procent der trockenen Pflanzenmasse berechnen würde, und an eine lohnende Rente von der Cultur solcher Gewächse zum Zwecke der Pottaschefabrikation gedacht werden könnte, wenn wir uns nicht sogleich sagen müßten, daß durch solche Ausbeutung der Boden, dem wir so große Mengen Salze ohne Ersatz entnehmen, sehr bald in Sterilitätszustand käme. Zu den viel Kali beanspruchenden Culturgewächsen, deren Aschenbestandtheile dem Boden größtentheils verloren gehen, da der aschereichere Theil derselben, die Blätter, Handelswaare sind, gehört der Tabak; über die Abhängigkeit des Kaligehaltes dieser Pflanze von der Bodenbeschaffenheit resp. dem Kaligehalte des Düngers, und über den merkwürdigen Zusammenhang der Eigenschaft des Tabaks, beim Rauchen mehr oder minder gut zu brennen, mit seinem Gehalte an gewissen Kalisalzen, welche beim Verbrennen kohlensaures Kalium geben, hat Schlösing eine Reihe von Beobachtungen gemacht, wobei er in 100 Theilen Blätter bei gleichem ungefähr 8 Procent betragenden Nicotingehalte zwischen 0,82 und 2,66 Kali fand.

Die Fabrikation der Pottasche ist, sofern es sich nur um Verarbeitung der dazu disponiblen Asche handelt, technisch ein sehr einfacher Proceß: die gesiebte und darauf angefeuchtete Asche wird in hölzerne mit Siebboden versehene Kübel mäßig fest eingedrückt, durch mehrmaliges Uebergießen erst mit kaltem, darauf mit heißem Wasser bis zur Erschöpfung an löslichen Bestandtheilen ausgelaugt, und die mehr oder minder braune Lauge in eisernen Pfannen so weit eingedampft, daß sie beim Erkalten zu einer trocknen Masse gesteht; diese wird sodann calcinirt, d. i. auf dem Herde eines Flammenofens unter Umrühren mit einer eisernen

Krücke geglüht, bis alles Wasser ausgetrieben, und die von organischer Substanz aus den unverbrannten Theilen der Asche, aus dem Holze des Auslaugfasses und aus dem vor den Abzapfhahn gelegten Stroh herrührende braune Färbung zerstört ist. Wegen ihrer Geneigtheit an der Luft zu zerfließen muß die Pottasche in gut schließenden Behältern aufbewahrt werden. Sie ist eine gewöhnlich bläulich- oder röthlich-weiß gefärbte aus zusammengesinterten Stücken bestehende oder krümliche Masse; die bläuliche Färbung rührt von mangansaurem Kalium her, welches sich beim Calciniren bildete, die röthliche Färbung von Eisenoxyd. Ihre Zusammensetzung variirt nach den löslichen Aschenbestandtheilen der Pflanzen, welche das Material dazu lieferten, auch wohl nach der Bereitungsweise. Im Handel kommen mitunter Pottaschen vor, welche Aetzkali enthalten, in Folge einer die Zersetzung des schwefelsauren Kaliums bezweckenden Beimischung von Kalk zu der Asche. Der Gehalt der gewöhnlichen Pottasche an kohlensaurem Kalium, so lange sie noch kein Wasser angezogen hat, kann zu 70 bis 75 Procent angenommen werden; demnächst enthält sie etwa 13 bis 17 Procent schwefelsaures Kalium, 2 bis 5 Procent Chlorkalium; die übrigen Nebenbestandtheile sind: kohlensaures Natrium (0,25 bis 2 Procent) Kieselsäure, etwas Eisenoxyd, Thonerde, Manganoxyd ꝛc. Viel wechselnder in ihrer Zusammensetzung ist die Pottasche aus Rübenmelasse, welche häufig viel kohlensaures Natrium und Chlorkalium enthält; diese Pottasche reinigt man am besten durch fractionirtes Verdampfen der Aschenlauge, da die verunreinigenden Salze zuerst herauskrystalliſiren.

Gereinigte Pottasche. Das einfachste Verfahren, das kohlensaure Kalium von den begleitenden Stoffen zu trennen, besteht darin, daß man die Pottasche in der zur Auflösung gerade erforderlichen Menge kochenden Wassers löst, die Lösung von den beim Erkalten ausgeschiedenen Krystallen des schwefelsauren Kaliums abgießt, und bis zum beginnenden Trübwerden eindampft; beim Erkalten scheidet sich das kohlensaure Kalium als weiche blättrige Krystallmasse ab, während Chlorkalium und kieselsaures Kalium wegen ihrer geringeren Menge in der Mutterlauge gelöst bleiben, mit welcher sie, wenn die Masse auf einen Trichter gebracht wird, abtropfen; durch Wiederholung dieser Procedur wird ein noch reineres Produkt erzielt.

Was die Prüfung der Pottasche auf ihre Reinheit, also auf ihren Gehalt an kohlensaurem Kalium betrifft, so muß hier auf die analytischen Werke verwiesen werden; hauptsächlich geschieht diese Prüfung nach der Titrirmethode.

§. 207. Saures kohlensaures Kalium, $CO_3\,HK = CO\begin{matrix}OH\\OK\end{matrix}$.

Dieses Salz ist ein Bestandtheil vieler Quellwässer, da kohlensaures Kalium häufig in dergleichen Wässern vorkommt, und dieselben nur in den seltensten Fällen keine freie Kohlensäure enthalten. Das Vorkommen in den Quellwässern leitet sich aus demjenigen in Erdgemischen her, welche in Verwitterung begriffenen Feldspath, überhaupt kalihaltige Mineralien enthalten, wozu auch die Ackererden gehören; man darf also

REESE LIBRARY UNIVERSITY CALIFORNIA

annehmen, daß saures kohlensaures Kalium zu den Bestandtheilen der letzteren gehöre. Das Salz bildet sich, wo feuchtes oder aufgelöstes neutrales kohlensaures Kalium mit freier Kohlensäure in Berührung ist. Hierauf beruht auch seine Darstellung, und kommt es bei derselben hauptsächlich darauf an, entweder die bei Gährungs- und andern Processen abfallende Kohlensäure dazu auszunutzen, oder wenn dieselbe deshalb besonders bereitet wird, sie vollständig auszunutzen, und das Salz durch Krystallisation aus einer bei 60 bis 70° gesättigten wässerigen Lösung, welche man erkalten läßt, zu reinigen. — Es ist ein luftbeständiges Salz, welches in monoklinen Säulen krystallisirt, die kein Krystallwasser enthalten. Zu seiner Auflösung verlangt es bei 15° $3^1/_2$, bei 70° nur 1,3 Wasser. Im alkalischen Geschmack und in der alkalischen Reaction steht es weit hinter dem neutralen Salze. Beim Erhitzen verliert es die Hälfte seiner Kohlensäure. Die wässerige Lösung verliert schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn sie im Vacuum über Schwefelsäure verdampft wird, Kohlensäure; aus der über 80° erhitzten Lösung entweicht reichlich Kohlensäure; wird das Erhitzen unter Ersatz des verdampfenden Wassers fortgesetzt, so findet man zuletzt fast nur neutrales Salz gelöst. — Da das saure kohlensaure Kalium durch Umkrystallisiren leicht zu reinigen und auch aus einer Pottaschelösung leicht rein darzustellen ist, so empfiehlt es sich als Material zur Darstellung reinen neutralen kohlensauren Kaliums und der durch Neutralisation des letztern mit Säuren zu bereitenden Kaliumsalze.

§. 208. Salpetersaures Kalium (Salpeter, Kalisalpeter), NO_3K. Wenn von „Salpeter" ohne nähere Bezeichnung die Rede ist, so ist immer das salpetersaure Kalium gemeint, vorausgesetzt, daß der Name nicht für irgend eine andere krystallinische Efflorescenz oder wohl gar für die kalkigen Inkrustationen der Kochgeschirre gemißbraucht wird. Sein Name, abstammend von sal petrae oder sal petrosum, dürfte sich auf sein Vorkommen als Efflorescenz auf Mauerwerk oder Gesteinen beziehen. Das Vorkommen des Salpeters in den Pflanzen wurde 1717 von Lemery entdeckt.

Ueber das Vorkommen des Salpeters in der Natur und seine Bildung ist das Wichtigste schon beim Stickstoff und der Salpetersäure angeführt. Nehmen wir zugleich auf das Vorkommen von Kali Bezug, und auf den Umstand, daß bei dem Zusammentreten anderweitiger salpetersaurer Salze mit Kaliumsalzen eine Umsetzung stattfindet, wodurch salpetersaures Kalium gebildet wird, besonders wo zugleich die Bedingungen der Krystallisation dieses zum Krystallisiren sehr geneigten Salzes gegeben sind, so leitet sich hieraus her, daß an vielen Orten und unter häufig auftretenden Umständen Salpeter entstehen und unter geeigneten Bedingungen sich reichlicher ansammeln müsse. Solche Bedingungen zu seiner Ansammlung sind da gegeben, wo nicht nur immer neues Material hinzukommt, z. B. durch Infiltration oder capillare Aufsaugung, oder durch fortgesetzte Verwitterung kalihaltigen Gesteins neben gleichzeitiger Absorption ammoniakalischer Dämpfe, sondern wo auch zugleich die Ursachen des Verschwindens durch Auswaschung fehlen. Zu den be-

kannteren Gegenden der Erde, wo Salpeteransammlungen sowohl in Höhlen als an der Oberfläche vorkommen, gehören u. a. in Deutschland die Bukardushöhle unfern Würzburg, in Italien Pulo di Mufetta, ferner finden sich dergl. in Calabrien am adriatischen Meere, in Ungarn, Podolien, Spanien (Aragonien), Sicilien, Malta, Frankreich, Persien, Arabien, Aegypten, Ceylon (daselbst sind nicht weniger als 22 Salpeterhöhlen), China, Ostindien (besonders Bengalen am Ganges, wo der Salpetergehalt der Erde an vielen Orten bis 10 Procent beträgt), am Cap der guten Hoffnung, in Lima, Brasilien, Kentucky (dort ist in der Grafschaft Madison eine Salpeterhöhle von beinahe 2000 Fuß Länge und 40 Fuß Weite). Quellen, welche so viel Salpeter enthalten, daß sie die Vegetation in der Umgegend vernichten, sind u. a. in Ungarn. Die Salpeterhöhlen auf Ceylon kommen in einem Magnesia und Feldspath enthaltenden Kalkfelsen vor. In 100 Theilen der Gesteinsmasse von den Wandungen dieser Höhlen fand Davy 2,4 salpetersaures Kalium, 0,7 salpetersaures Magnesium, 0,2 schwefelsaures Magnesium, 26,5 schwefelsaures Calcium, 9,4 Wasser und 60,8 eines in schwacher Salpetersäure unlöslichen Rückstandes, welcher aus Feldspath, Quarz, Glimmer und Talk bestand. In einer bengalischen Salpetererde aus dem Distrikte Tirhoot fand derselbe Chemiker 8,3 salpetersaures Kalium, 3,7 salpetersaures Calcium, 0,8 schwefelsaures Calcium, 0,2 Kochsalz, 35 kohlensaures Calcium, 12 Wasser mit organischer Substanz und 40 in verdünnter Salpetersäure Unlösliches. Durch Zusatz kalihaltigen Materials, z. B. Asche, bei der Auslaugung dieser Erde würde die an Calcium gebundene Salpetersäure auf Kalium übertragen und so die Ausbeute an Salpeter vergrößert werden. Der wässerige Auszug bis zur Krystallisation eingedampft giebt ein braunes Krystallmehl, woraus durch Umkrystallisiren reines Salz gewonnen wird. Dadurch, daß auf die ausgelaugte Erde thierische Entleerungen aufgebracht werden, oder indem sie durch besonderes Zuthun von stickstoff- und kalihaltigen Stoffen infiltrirt wird, entsteht darin vermöge der begünstigenden Wirkung des Klimas alsbald wieder soviel Salpeter, daß sie von neuem extrahirt werden kann. — In einzelnen Ländern wird ein Theil des Bedarfs an Salpeter für die Schießpulverfabrikation dadurch gewonnen, daß dazu besonders autorisirte Personen allenthalben, wo ein Herd der Salpeterbildung vermuthet werden darf, also an Mauern und am Boden der Viehställe, in der Nähe von Düngstätten, Kloaken, in Kellern ꝛc., die Krystallefflorescenzen des Salzes aufsuchen, ansammeln und an Raffiniranstalten abliefern. — Wo der Düngwerth der stickstoff- und kalihaltigen Materialien nicht größer ist, als dem Preise des vom Auslande bezogenen oder aus der Verarbeitung von Chilisalpeter gewonnenen Salpeters entspricht, wird es noch immer vielfach für angemessen gehalten, die Bedingungen der Bildung von Salpeter künstlich zu veranstalten; die hierzu dienenden Einrichtungen heißen Salpeterplantagen oder Salpeterhütten. Man bereitet ein Gemenge von Acker- oder Gartenerde, Kalkschutt oder Kalkmergel, und allen irgend disponiblen verfaulten thierischen und Pflanzen-Stoffen, als Mist, Aaserde, Erde aus Ställen, Gassenkoth, kalireichen Unkräutern ꝛc.

Dieses Gemenge durchnäßt man mit Urin oder Mistjauche, setzt auch wohl ausgelaugte Holzasche aus Pottaschesiedereien, Kalkäscher aus Seifefabriken, Lehmschutt aus alten Mauern und womöglich Erde, welche schon mit Salpeter durchzogen ist, da man derselben eine Art fermentirend wirkender Kraft beilegt, hinzu. So erhält man die sogenannte Muttererde oder Salpetererde. Aus dieser oder aus kalkiger Erde, welche auf die undurchlassende Lehmsohle von Schafställen gebracht war und ein Jahr lang unter der Streu gelegen hatte, auch wohl in dieser Zeit einige Male umgewendet und mit neuer Erde überschüttet war, formt man pyramidale Haufen von 6 bis 8 Fuß Höhe und 4 bis 6 Fuß Grundfläche; sie kommen auf eine festgestampfte Lehmsohle zu stehen, und werden durch einen darüber errichteten Schuppen vor Regen geschützt, oder bleiben unbedeckt. Statt dieser Haufen führt man auch 3 bis 4 Fuß hohe und 2 bis 3 Fuß dicke Wände, an der Wetterseite perpendiculär, an der andern terrassirt auf und bedeckt sie mit Stroh. Je mehr die Haufen resp. Wände bei gehörigem in das Innere eindringendem Luftzutritt warm und gleichmäßig feucht erhalten werden, um so besser geht die Salpeterbildung darin von Statten. Das von Zeit zu Zeit nothwendige Befeuchten geschieht am besten mit Urin oder andern Flüssigkeiten, welche neuen Beitrag zu den salpetergebenden Materialien liefern, z. B. mit der beim Bleichen gebrauchten Kalilauge; durch jährlich 1 bis 2 Mal wiederholtes Umschaufeln der Haufen wird Auflockerung und Homogeneität hergestellt. Nach ein paar Jahren hat sich so viel Salpeter (über 4 Procent vom Gewicht der Erde) darin angesammelt, daß sie ausgelaugt werden können. Bei den Salpeterwänden kratzt man an der Windseite, wo der Salpeter wegen der schnelleren Verdunstung und entsprechenden capillaren Aufsaugung sich am reichlichsten angesammelt hat, die Erde öfter soweit sie auslaugewürdig erscheint, ab, und ergänzt die Dicke der Wand auf der Terrassenseite, wobei die Wände, indem sie ihre Form und Dicke behalten, nach und nach fortrücken. Beim Auslaugen wird nach den in allen ähnlichen Fällen, z. B. bei der Darstellung der Pottaschelauge angewandten Principien verfahren, die Flüssigkeit nämlich, welche aus einem Auslaugefaß abfließt, auf ein zweites ꝛc. gegossen, so daß man die Erde mit möglichst wenig Wasser erschöpft und eine siedewürdige, d. i. gegen 14 Procent Salpeter enthaltende Lauge bekommt. Diese erhaltene Rohlauge enthält neben Kalisalpeter noch andere salpetersaure Salze, Chlorverbindungen, schwefelsaures Calcium, Ammoniumsalze und humusartige Stoffe, welche die bräunliche Mistjaucheſärbung bedingen. Durch Zusatz hinreichender Menge einer concentrirten Pottaschelösung wird bewirkt, daß sich die gelösten Erdsalze, also auch das vorhandene salpetersaure Calcium und Magnesium, mit dem kohlensauren Kalium der Pottasche zu salpetersaurem Kalium und zu unlöslich sich abscheidenden kohlensauren Erden umsetzen. Das Eindampfen der hierauf geklärten Rohlauge geschieht durch Kochen in gußeisernen oder kupfernen Kesseln, wobei der sich bildende Schaum, welcher hauptsächlich organische Substanzen und kohlensaures Calcium enthält, abgenommen und in die Auslaugegefäße geschüttet wird; in Folge der

Verflüchtigung von Ammoniak fällt auch kohlensaures Magnesium und bei fortgesetzter Concentration der Lösung Gyps nieder; hierauf scheiden sich Krystalle von Kochsalz und Chlorkalium ab, ersteres zum Theil erst aus salpetersaurem Natrium und Chlorkalium gebildet. Ist die Verdampfung soweit gediehen, daß ein auf ein kaltes Blech fallender Tropfen der Lauge, wegen der weit größeren Löslichkeit des Salpeters in heißem als in kaltem Wasser, zu einer Krystallmasse erstarrt, so läßt man die heiße Flüssigkeit ruhig stehen, bis die während des Kochens ausgeschiedenen festen Stoffe sich abgesetzt haben, und gießt sie von diesen klar ab in ein hölzernes Krystallisationsgefäß, worin man sie, um die Bildung größerer, Mutterlauge einschließender Krystalle zu verhüten, bewegt, bis unter allmäliger Abkühlung die Ausscheidung kleiner spitzer Krystalle sich vollendet hat. Diese Krystalle werden von der Mutterlauge, welche noch viel Salpeter, daneben Kochsalz und auch Chlorkalium gelöst enthält, und entweder der siedewürdigen Lauge oder wenn sie zuviel färbende organische Stoffe enthält, einem neuen Salpeterhaufen beigemischt wird, getrennt, und heißen Rohsalpeter. Die Reinigung des Rohsalpeters von den ihm beigemengten 15 bis 20 Procent Kochsalz und Chlorkalium geschieht durch einen Raffinationsproceß, welcher einfach darin besteht, daß man den Rohsalpeter in möglichst wenig heißem Wasser löst, wobei der größte Theil jener Salze, besonders Kochsalz ungelöst bleibt; aus der Auflösung scheidet sich, indem man während des Erkaltens die Krystallisation wiederum durch Umrühren stört, der Salpeter in kleinen Krystallen als sogenanntes Salpetermehl ab; dieses wird durch Auswaschung mit einer concentrirten Lösung reinen Salpeters von der eingeschlossenen Kochsalz- und Chlorkaliumhaltigen Lösung befreit, und giebt an gereinigtem Salpeter gegen $^2/_3$ vom Gewichte des Rohsalpeters.

Der größte Theil des bei uns im Handel vorkommenden Salpeters wird entweder aus Ostindien bezogen, oder aus Chilisalpeter (salpetersaurem Natrium) dargestellt. Darum sind die Preise des letzteren, der uns wegen seiner Anwendung als Düngungsmaterial interessirt, bei eintretenden Kriegsrüstungen immer erhöht. Unter den Kaliumsalzen, welche dazu dienen können, durch Umsetzung mit salpetersaurem Natrium Kalisalpeter zu geben, hat sich das Chlorkalium am besten bewährt. Der dabei stattfindende Proceß ist: $NO_3\,Na + K\,Cl = NO_3\,K + Na\,Cl$. Das entstehende Chlornatrium läßt sich wegen seiner schwereren Löslichkeit leicht von dem Kalisalpeter durch Umkrystallisiren trennen. Statt des Chlorkaliums wendet man auch wohl Kalihydrat an, bei welchem Processe Natronhydrat als Nebenprodukt gewonnen wird.

§. 209. Der Kalisalpeter ist ein farbloses, luftbeständiges, scharf bitterlich kühlend schmeckendes wasserfreies Salz von 2,058 spec. Gew.; krystallisirt in langen gestreiften sechsseitigen Säulen des rhombischen Systems. Der Salpeter schmilzt unter Rothglühhitze ohne Gewichtsverlust und ohne sonstige chemische Zersetzung zu einer klaren Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer weißen grobstrahlig krystallinischen Masse erstarrt; Beimengung auch schon geringer Mengen Kochsalz oder anderer Salze beeinträchtigt das strahlig krystallinische Ansehen derselben, so daß

ſich hieraus annähernd der Grad der Reinheit einer Salpeterprobe beurtheilen läßt. Ueber den Schmelzpunkt hinaus erhitzt, zerſetzt ſich der Salpeter mit ſteigender Temperatur ſo, daß er unter Abgabe von Sauerſtoff ſich zuerſt in ſalpetrigſaures Kalium verwandelt, bei hochgeſteigerter Hitze auch der Sauerſtoff und Stickſtoff der ſalpetrigen Säure frei werden, und zuletzt nur Kali übrig bleibt. Der Salpeter löſt ſich bei 0° in 13,32, bei 18° in 3,62, bei 45° in 1,34, bei 97° in 0,424 Theilen Waſſer; die bei 18° geſättigte Löſung hat das ſpec. Gewicht 1,151. Dieſes ſpec. Gewicht iſt geringer als dem arithmetiſchen Mittel aus demjenigen des Salpeters und des Waſſers entſpricht, welcher Umſtand mit der beim Auflöſen des Salpeters in Waſſer ſtattfindenden bedeutenden Wärmebindung in Zuſammenhang gebracht werden darf. Die durch Auflöſen von Salpeter verurſachte Temperaturerniedrigung wird in Indien zum Abkühlen des Trinkwaſſers benutzt. In Alkohol iſt der Salpeter nur wenig löslich.

Die Geneigtheit des Salpeters, in der Hitze Sauerſtoff abzugeben, ſteigert ſich durch Gegenwart oxydirbarer Körper, und um ſo mehr, wenn zugleich Subſtanzen zugegen ſind, welche ſich mit dem Kalium verbinden. Hierauf beruhen die durch Erhitzen von Salpeter mit brennbaren Körpern hervorgerufenen mehr oder minder lebhaften Verbrennungserſcheinungen, und wenn der Proceß mit raſcher und reichlicher Gasentwickelung verbunden iſt, die bei der Verbrennung vieler Salpetermiſchungen auftretenden Verpuffungs- oder Detonationseffecte. Wenn man zu Schießpulver und ähnlichen Miſchungen den Kaliſalpeter andern ſalpeterſauren Salzen namentlich dem Natronſalpeter vorzieht, ſo hat dies hauptſächlich ſeinen Grund darin, daß dieſe Salze Feuchtigkeit aus der Luft anziehen, während der reine Kaliſalpeter luftbeſtändig iſt. — Das Schießpulver iſt bekanntlich ein gekörntes inniges Gemiſch von Kohle, Schwefel und Salpeter, und zwar in dem Verhältniß von 75 Gewichtstheilen Salpeter (2 Molekülen), 11,5 Schwefel (1 Mol.) und 13,5 Kohle (3 Mol.). Beim Abbrennen bilden ſich Kohlenſäure, Stickſtoff und Schwefelkalium nach der Gleichung: $2\,NO_3\,K + S + 3\,C = K_2\,S + 2\,N + 3\,CO_2$. Die Exploſivgewalt erklärt ſich aus der Spannkraft der beiden frei werdenden Gaſe, für welche außer ihrer Quantität die im Momente ihres Auftretens obwaltende Temperatur in Rechnung zu bringen iſt. Von den vielerlei dem Schießpulver ähnlichen ſalpeterhaltigen Gemiſchen, welche die eine oder die andere Anwendung finden, ſei hier nur dasjenige erwähnt, welches den Inhalt der Bucher'ſchen Feuerlöſchdoſen ausmacht: daſſelbe beſteht aus 60 bis 66 Theilen Salpeter, 30 bis 36 Schwefel und 3,5 bis 4 Kohle; angezündet und in einen geſchloſſenen Raum geworfen, worin eine noch nicht zu heftig entwickelte Feuersbrunſt gelöſcht werden ſoll, entwickelt die Maſſe ſchnell eine reichliche Menge ſchwefliger Säure, und dieſe kann in einzelnen Fällen durch Verdrängung des atmoſphäriſchen Sauerſtoffs das Feuer unterdrücken.

Die antiſeptiſche Wirkung des Salpeters findet zum Einpökeln des Fleiſches, welches dadurch zugleich eine röthliche Färbung erhält, An-

wendung, indem man entweder das Fleisch, ehe es die Kochsalzbeize bekommt, mit etwas pulverisirtem Salpeter einreibt, und zwar besonders in der Nähe der Knochen, oder es wird gleich mit einer aus 60 Theilen Kochsalz, 1 Theil Salpeter, 10 Theilen Zucker und 400 Theilen Wasser bereiteten Beize behandelt.

§. 210. Neutrales schwefelsaures Kalium, SO_4K_2 (schwefelsaures Kali). Aus dem sehr allgemein verbreiteten Vorkommen von Schwefelkies neben Kaliumverbindungen, z. B. Feldspath, und aus der Oxydation des Schwefelkieses, wobei freie Schwefelsäure entsteht, leitet sich die Wahrscheinlichkeit her, daß ein großer Theil des schwefelsauren Kaliums, welches theils für sich, theils als Bestandtheil des Alauns in vielen Gebirgsarten enthalten ist, auf diese Weise primär entstanden sei. Aber auch zu seiner Bildung aus andern schwefelsauren und Kaliumsalzen liegen häufig Material und Bedingung der entsprechenden Umsetzung jener Salze vor. Wenn in den Wasserauszügen von Gebirgsarten und Erdgemischen, ebenso in den natürlichen Wässern, in Pflanzensäften ꝛc. Schwefelsäure und Kali gefunden werden, so ist bei der Zusammenstellung der analytischen Resultate das Kali als mit einer ihm zukommenden Menge von Schwefelsäure verbunden zu berechnen, sofern die Quantität der letzteren hierzu ausreicht, oder wenn weniger Schwefelsäure da ist, berechnet man sie als Kaliumsalz und das übrige Kalium als an andere Säuren resp. Chlor gebunden, indem man dem Grundsatze folgt, zunächst immer stärkste Säuren und stärkste Basen einander zuzutheilen. Nadelförmig krystallisirt oder als rindenartiger Ueberzug kommt schwefelsaures Kalium in manchen Laven und an der Kratermündung des Vesuvs vor. Meistens ist es, wo es sich in der Natur findet, von anderen Salzen begleitet. Der Gehalt des Meerwassers an schwefelsaurem Kalium kann durchschnittlich zu $^1/_{30}$ bis $^1/_{20}$ von der darin enthaltenen Kochsalzmenge angenommen werden. Sehr wechselnd ist das Verhältniß des schwefelsauren Kaliums zu den übrigen Salzen in den Soolwässern und im Steinsalz. Ueber die Zusammensetzung dieser Gemische ist beim Kochsalz das Nähere nachzusehen; hier sei nur an das Vorkommen von schwefelsaurem Kalium in den wegen ihres Gehaltes an Chlorkalium bereits erwähnten und durch beide Salze zu großer technischer und landwirthschaftlicher Bedeutung gelangten Abraumsalzen über dem Staßfurter Steinsalzlager erinnert: in diesen Salzgemischen beträgt der Gehalt an schwefelsaurem Kalium bis zu 3,5 Procent, und läßt sich durch einen einfachen Proceß, welcher einen großen Theil der leichter löslichen Salze daraus entfernt, über 20 Procent steigern, so daß Fabrikate dieser Art zu landwirthschaftlicher Verwendung sehr billig verkauft werden. Hierbei erinnern wir uns zugleich an die Gewinnung des schwefelsauren Kaliums als Nebenprodukt von der Reinigung der Pottasche, von der Verarbeitung der Mutterlaugen des Meerwassers und der Salzsoolen, von der Verdampfung der Kali- und Varec-Sodalaugen, und von der Verwendung des Kalisalpeters zur Salpetersäure- und Schwefelsäurefabrikation; das hierbei erhaltene saure schwefelsaure Kalium wird entweder durch Neutralisation mit Pottasche oder durch Glühen in neutrales Salz verwandelt.

Auch aus Feldspath hat man das Salz dargestellt. — Von dem in den Pflanzensäften enthaltenen Kali ist der an Schwefelsäure gebundene Theil in dieser Verbindungsform aus dem Boden aufgenommen, und geht als löslicher Bestandtheil der Asche in die Pottasche über. Während in den Pflanzen der Gehalt an schwefelsaurem Kalium sich in Folge der Verwendung der Schwefelsäure zu organischen Schwefelverbindungen und des Kaliums zu anderweitigen Kaliumsalzen vermindert, beobachten wir im Thierkörper eine Vermehrung des schwefelsauren Kaliums: die aus dem Schwefel der umgesetzten Albuminate und sonstigen schwefelhaltigen organischen Verbindungen gebildete Schwefelsäure findet sich zum größten Theile im Harn an Kalium gebunden wieder. Aus dem Harn kommt das Salz durch den Dünger wieder in den Boden.

Das schwefelsaure Kalium enthält kein Krystallwasser, sondern nur mechanisch zwischen den Krystalllamellen eingeschlossenes Wasser, welches, indem es beim Erhitzen des Salzes dampfförmig wird, bewirkt, daß das Salz verknistert. Es bildet harte farblose rhombische Krystalle von 2,662 spec. Gewicht, schmilzt in der Glühhitze; schmeckt schwach salzig und etwas bitter. 1 Theil des Salzes löst sich bei 18,75° C. unter geringer Wärmebindung in 9,3 Wasser zu einer Flüssigkeit von 1,0798 spec. Gewicht. In Kalilauge von 1,35 spec. Gewicht, desgleichen in Alkohol ist es unlöslich. Durch Glühen mit $^1/_3$ Kohle wird es zu Einfach-Schwefelkalium. Die meisten stärkeren Säuren entziehen ihm die Hälfte des Kaliums und verwandeln es in das saure Salz.

§. 211. Saures schwefelsaures Kalium, SO_4HK. Dieses Salz findet sich als Mineral unter dem Namen Misenit in einer Tuffgrotte am Hafen von Miseno als feinfasrige glänzende Masse. Hauptsächlich wird es als Nebenprodukt bei der Darstellung der Salpetersäure gewonnen; auch erhält man es durch Erhitzen von 13 Theilen des neutralen Salzes mit 8 Theilen concentrirter Schwefelsäure. Wird das neutrale Salz heiß mit einer concentrirten Säure behandelt, so scheidet sich beim Erkalten das saure Salz in rhombischen Krystallen ab. Beim Erstarren des geschmolzenen Salzes bilden sich monokline Krystalle. Das spec. Gewicht des Salzes ist = 2,163; bei 197° schmilzt es; unterhalb der Glühhitze wird es nicht zersetzt, in der Glühhitze verwandelt es sich unter Abgabe von Wasser zuerst in pyroschwefelsaures Kalium $S_2O_7K_2$, bei weiterem Erhitzen spaltet es sich in das neutrale Salz und Schwefelsäure, welche dabei theilweise in Schwefligsäure-Anhydrid und Sauerstoff zerfällt. Es löst sich in ungefähr der Hälfte seines Gewichtes kochendem Wasser; die Auflösung schmeckt und reagirt stark sauer; beim Erkalten erstarrt sie zu einer nadligen Krystallmasse. Aus einer verdünnten Lösung krystallisirt neutrales Salz.

Für analytische Zwecke findet das saure schwefelsaure Kalium mehrfache Anwendung: um nämlich geglühtes Eisenoxyd, Thonerde, überhaupt basische Oxyde, welche sich in wässerigen Säuren schwer lösen, dadurch löslich zu machen, daß man sie in einem Platingefäße mit diesem Salze zusammenschmilzt. In gleicher Weise benutzt man das Salz, um Thon und verschiedene andere Silicate aufzuschließen.

§. 212. Phosphorsaures Kalium. Aus dem reichen Gehalte der Asche aller Pflanzensamen an phosphorsaurem Kalium dürfen wir folgern, daß dasselbe an den chemischen Vorgängen beim Keimungsproceß einen wichtigen und wesentlichen Antheil habe. Etwas Näheres aber auszusagen über die Art seines Eingreifens in den organisch-chemischen Vorgang bei der Bildung der ersten Blatt- und Wurzelorgane, fehlt uns jeder Anhalt; wir kennen nicht einmal die Verbindungsform, in welcher es dem lebenden Samen angehört, können sie wenigstens aus der Zusammensetzung der Asche nicht entnehmen, da durch die Einäscherung das Verhältniß des Kaliums zur Phosphorsäure mehr oder weniger alterirt wird, wenn das Kalium des aus Kaliumsalzen organischer Säuren bei der Einäscherung zunächst entstehenden kohlensauren Kaliums, unter Ausscheidung der Kohlensäure, von ursprünglich vorhandenem ein- oder zweibasisch phosphorsaurem Kalium gebunden wird. Unter allen Stoffen, von welchen man als Zusätze zur Saat oder als sogenannte Samenbeize einen Erfolg für größere Kräftigung der jungen Pflanzen erwartet, dürfte phosphorsaures Kalium, etwa $^1/_2$ Procent vom Gewichte des Samens betragend, vorzugsweise zu Versuchen einladen. — Im Thierkörper gehört phosphorsaures Kalium zu den constanten und darum für wesentlich zu haltenden unorganischen Bestandtheilen der Gewebe, und findet sich besonders in den Blutkörperchen, im Eidotter und im Fleische. Die Blutkörperchen betreffend beträgt der Gehalt derselben an phosphorsaurem Kalium über 0,25 Procent, während das Blutplasma ungefähr ebenso viel phosphorsaures Natrium und gar kein phosphorsaures Kalium enthält. Das dem Thierkörper durch die Nahrung zugeführte phosphorsaure Kalium wird als solches nicht wieder abgeschieden: die Entleerungen enthalten nur Produkte der Umsetzung desselben mit anderen Salzen; im Harn der Omnivoren und Fleischfresser ist die Phosphorsäure hauptsächlich an Natrium gebunden, in den Excrementen der Pflanzenfresser an Calcium und Magnesium.

Die gewöhnliche Phosphorsäure bildet ihrer dreibasischen Natur nach drei Kaliumsalze. Das neutrale phosphorsaure Kalium $PO_4\,K_3$ bildet sich beim Glühen eines der andern beiden Salze oder freier Phosphorsäure mit einer hinreichenden Menge Kalis oder kohlensauren Kaliums, wobei aus letzterem eine entsprechende Menge Kohlensäure frei wird. Das Produkt ist eine weiße Masse; schmilzt in schwacher Glühhitze zu einem klaren Glase, welches beim Erkalten undurchsichtig wird; löst sich leicht in Wasser. Das einfach-saure Salz $PO_4\,HK_2$ ist nicht genau bekannt. Das zweifach-saure phosphorsaure Kalium $PO_4\,H_2\,K$ entsteht beim Vermischen einer Lösung von kohlensaurem Kalium mit Phosphorsäure bis zur stark sauren Reaction. Beim Abdampfen der so dargestellten Lösung erhält man das Salz in großen farblosen Krystallen des quadratischen Systems, welche stark sauer schmecken und in Wasser leicht, in Alkohol nicht löslich sind.

Das neutrale pyrophosphorsaure Kalium $P_2\,O_7\,K_4 + 3H_2O$ stellt man dar, indem man eine alkoholische Kalilösung bis zu schwach saurer Reaction mit Phosphorsäure versetzt und dann noch so lange

Alkohol hinzufügt, als noch eine Fällung eintritt. Der abgeschiedene syrupförmige Niederschlag wird nach dem Trocknen geglüht, der Rückstand mit Wasser ausgezogen und die Lösung verdunstet, wobei sie zu einer weißen strahligen Krystallmasse erstärrt, welche in Wasser leicht löslich ist. — Das saure pyrophosphorsaure Kalium $P_2 O_7 H_2 K_2$ scheidet sich aus der essigsauren Lösung des neutralen Salzes durch Zusatz von Alkohol als syrupdicke Flüssigkeit aus, welche, nachdem sie mit Alkohol gewaschen über Schwefelsäure gestellt ist, nach einigen Tagen zu einer weißen zerfließlichen Masse erstarrt; die Auflösung reagirt sauer.

Metaphosphorsaures Kalium, $PO_3 K$, bildet sich beim Schmelzen von zweifach-saurem phosphorsaurem Kalium und stellt eine undurchsichtige wenig lösliche Masse dar.

§. 213. Kieselsaures Kalium. In Verbindung mit kieselsaurem Aluminium macht kieselsaures Kalium einen Bestandtheil des Feldspaths und Glimmers, also derjenigen Mineralien aus, welche theils selbst, theils in ihren Verwitterungsprodukten an der Constituirung der festen Erdrinde in weitester Ausdehnung betheiligt sind. Jene Verbindungen, gleichwie überhaupt die kalihaltigen Doppelsilicate, haben für die organische Schöpfung, welche mit ihrer Nahrung auf die Erzeugnisse des Festlandes und der süßen Wässer angewiesen ist, die hohe Bedeutung eines kalieliefernden Materials, und zugleich läßt sich ein großer Theil der im Boden und den Gewässern vorkommenden löslichen Kieselsäure auf den Ursprung aus ihnen zurückführen. — Ob überall da, wo wir in einem natürlichen Wasser oder in dem Wasserauszuge von Erden Kieselsäure neben Kaliumsalzen, insbesondere neben kohlensaurem Kalium gelöst finden, das Vorhandensein von kieselsaurem Kalium anzunehmen sei, hängt hauptsächlich von dem Verhältniß der freien Kohlensäure ab: beträgt dieselbe mehr, als ausreichend, um mit dem vorhandenen Kalium, welches an keine stärkere Säure gebunden ist, saures kohlensaures Kalium zu bilden, so ist es wohl richtiger anzunehmen, daß die vorhandene Kieselsäure im freien Zustande sich gelöst befinde, während bei weniger Kohlensäure nicht nur neben kohlensaurem, sondern selbst neben saurem kohlensaurem Kalium kieselsaures Kalium vorhanden sein könne. In den Gräsern und andern durch Kieselsäuregehalt ausgezeichneten Pflanzen ist die Kieselsäure niemals anders als im freien Zustande enthalten. Wenn die Asche solcher Pflanzen kieselsaures Kalium enthält, so ist dies immer nur Resultat der bei der Einäscherungshitze stattgefundenen Einwirkung von kohlensaurem Kalium auf die Kieselsäure.

Das Kalium verbindet sich in den verschiedensten Verhältnissen mit Kieselsäure; krystallisirte Verbindungen von bestimmter Zusammensetzung sind nicht bekannt. Die kalireicheren Verbindungen sind in Wasser löslich und durch Säuren leicht zersetzbar; mit zunehmendem Kieselsäuregehalte vermindert sich die Schmelzbarkeit, Löslichkeit und Zersetzbarkeit durch Säuren, so daß das Produkt des Zusammenschmelzens von 1 Theil kohlensaurem Kalium und 3 Theilen Kieselsäure höchst strengflüssig, in Wasser ganz unlöslich und durch Säuren nur unvollkommen zersetzbar ist.

Die geschmolzenen Kaliumsilicate sind farblose, glasartige amorphe

Massen. Die in Wasser löslichen nennt man Kaliwasserglas. Vorschriften zur Darstellung von Wasserglas und Anleitung zu verschiedenem technischem Gebrauche desselben gab zuerst Fuchs, weshalb das Präparat auch nach ihm benannt wurde, bis die Fabrikation und Anwendung sich auch auf das Natriumsilicat ausdehnte, und Methoden der Darstellung auf nassem Wege, nämlich durch Auflösen von Kieselsäurepulver (Kieselpanzern von Diatomeen ꝛc.) in heißer Aetzlauge, auch wohl unter erhöhtem (die Steigerung der Temperatur gestattendem) Druck Eingang fanden. Das Fuchs'sche Wasserglas, auf 1 Th. Kali ungefähr 2,5 Kieselsäure enthaltend, wird nach folgender Vorschrift bereitet: 15 Theile Quarzpulver werden mit 10 Theilen Pottasche und 1 Th. Kohle (welche die Zersetzung und Austreibung der in der Pottasche enthaltenen Schwefelsäure bewirken soll) zusammengeschmolzen, bis die Masse glasig homogen ist, die pulverisirte Masse mit der 5fachen Menge Wasser gekocht, worin sie sich, wenn Kalkerde, Thonerde ꝛc. ausgeschlossen waren, innerhalb 4 Stunden löst; darauf wird diese oder die durch Sättigen von wässerigem Kali mit Kieselgallerte dargestellte Lösung zur Trockne verdampft. Das so erhaltene Produkt enthält 12 Procent Wasser, ist farblos, durchsichtig, spröde, von muschligem Bruch, weicher als Glas, schmeckt und reagirt alkalisch, hält sich, außer sofern es zufällig beigemengte auswitternde andere Kaliumsalze enthält, an der Luft unverändert, schmilzt bei starkem Erhitzen, indem es unter Aufblähen das Wasser verliert, zu einem klaren Glase; durch verdünntere Säuren wird es unter Abscheidung der Kieselsäure leichter als durch concentrirte zersetzt; in kaltem Wasser löst es sich nur sehr langsam, leicht in kochendem. Die concentrirte 28 Procent trocknes Wasserglas enthaltende Lösung ist etwas trübe, syrupdick, klebrig, von 1,25 spec. Gewicht. Durch Abdampfung bis zu einem gewissen Grade wird sie zähe, trocknet auf feste Oberflächen gestrichen zu einem glänzenden Firniß ein, welcher durch Abschließen der Luft Schutz gegen Atmosphärilien, bei verbrennlichen Gegenständen gegen Feuersgefahr gewährt. Die verdünnte Lösung wird durch die atmosphärische Kohlensäure zersetzt, die concentrirte fast gar nicht. Wässerige Säuren scheiden aus der Lösung des Wasserglases steife Kieselgallerte ab; dies geschieht auch durch kohlensaure Alkalien, Chlorkalium, Chlornatrium und Salmiak. Die alkalischen Erden und andere stark basische Metalloxyde geben damit Fällungen, welche aus einer Verbindung der Erde ꝛc. mit der Kieselsäure und einem Theile des Alkalis bestehen. Die löslichen Salze der Erden und schweren Metalloxyde zersetzen sich mit kieselsaurem Kalium so, daß unlösliche kieselsaure Verbindungen der betreffenden Basis entstehen, welche etwas Kali innig gebunden enthalten, während lösliches Kaliumsalz der Säure des Erd- resp. Metallsalzes entsteht. Zu den in Kalilauge löslichen Basen, welche aus ihrer alkalischen Lösung durch kieselsaures Kalium gefällt werden, gehört die Thonerde, diese kann dadurch von Phosphorsäure, womit sie verbunden war, getrennt werden; aus demselben Grunde bleibt auch, wenn die durch Schmelzen eines Thonerdesilicates mit überschüssigem Aetzkali oder kohlensaurem Kalium erhaltene Masse mit Wasser behandelt wird, die Thonerde als durch Säuren leicht zersetzbare neu-

gebildete Kieselsäureverbindung größtentheils ungelöst. — Das Wasserglas findet vielfache Anwendung in der Technik.

§. 214. Chlorsaures Kalium, $Cl\,O_3\,K$. Dieses uns schon als Material zur Darstellung von Sauerstoff bekannte Salz bildet sich bei der Einwirkung von Chlor auf wässeriges Kali oder kohlensaures Kalium. Im Großen stellt man es dar, indem man ein breiartiges wässeriges Gemisch von 1 Th. Chlorkalium und 3 Th. Kalkhydrat mit Chlor sättigt und zum Sieden erhitzt; aus dem Filtrat krystallisirt chlorsaures Kalium, während Chlorcalcium gelöst bleibt; auch sättigt man 50—60° warme Kalkmilch mit Chlorgas und zersetzt das dabei neben Chlorcalcium gebildete chlorsaure Calcium mit einer ausreichenden Menge Chlorkalium.

Das chlorsaure Kalium krystallisirt in farblosen dünnen Tafeln des monoklinen Systems, welche, wenn sie sich aus einer erkaltenden Auflösung ausscheiden, die Farben der dünnen Blättchen zeigen. Es ist wasserfrei, luftbeständig, schmeckt herbe, salpeterähnlich; 100 Th. Wasser lösen bei 0° 3,3 Th., bei 15° 6 Th., bei 104° (dem Siedepunkte der heiß gesättigten Lösung) 60 Th. des Salzes auf. Weingeist von 83 Procent löst bei 16° $^1/_{120}$ seines Gewichtes. Es schmilzt bei 334° und zersetzt sich bei 352° in Sauerstoff, Chlorkalium und überchlorsaures Kalium. Wird die Erhitzung weiter fortgesetzt, so entweicht aller Sauerstoff und es bleibt nur Chlorkalium zurück. Werden dem chlorsauren Kalium andere Körper beigemengt, unter denen sich außer Braunstein und Kupferoxyd besonders Kobaltoxyd wirksam erweist, so beginnt die Sauerstoffentwickelung schon bei 260 bis 270° und verläuft weit regelmäßiger als beim Erhitzen des reinen Salzes. Da das chlorsaure Kalium so sehr geneigt ist, seinen Sauerstoff abzugeben, so überträgt es denselben leicht an oxydirbare Körper und bringt dadurch Oxydationswirkungen hervor, welche in ihren Erscheinungen und Produkten je nach der Natur der betreffenden Stoffe und nach den obwaltenden Bedingungen verschieden, und bei trocknen Gemischen meistens von lebhaften Verbrennungs- oder Detonationserscheinungen begleitet sind. Durch starke Reibung oder durch Schlag mit dem Hammer auf harter Unterlage giebt ein Gemisch von chlorsaurem Kalium mit Schwefel, Arsen, Phosphor, Schwefelantimon, Zucker ꝛc. heftige von Feuererscheinung begleitete Detonation, welche, wenn der Versuch mit mehr als kleinen Mengen angestellt wird, dem Experimentator gefährlich werden kann, und daher große Vorsicht nöthig macht; namentlich ist beim Mischen von chlorsaurem Kalium mit solchen Stoffen darauf zu halten, daß das Salz für sich allein fein gerieben und das Pulver mit der pulverförmigen brennbaren Substanz unter sorgfältiger Vermeidung aller Reibung gemengt werde, auch solche Gemische vor Einwirkung des directen Sonnenlichtes geschützt werden, da dieses die Zersetzung veranlassen kann. Der lebhaften Verbrennungserscheinungen, welche die durch Erhitzung jener Gemische eingeleitete Zersetzung begleiten, und welche man u. a. sehr schön beobachtet, wenn in schmelzendes chlorsaures Kalium Holzstücke, Kohle u. dgl. hineingeworfen werden, ist beim Sauerstoff schon gedacht. Bleioxyd wird durch schmelzendes chlorsaures Kalium in Bleisuperoxyd verwandelt; Braunstein

mit Kalihydrat und chlorsaurem Kalium erhitzt giebt mangansaures Kalium. Jod und chlorsaures Kalium erhitzt geben jodsaures Kalium, welches mit unzersetztem Salz und dem gebildeten Chlorkalium zurückbleibt, während Chlorjod entweicht.

Außer der chemischen Verwendung des chlorsauren Kaliums zur Sauerstoffbereitung, im Gemenge mit Salzsäure oder Salpetersäure zur Zerstörung von organischen Stoffen in Gemischen, worin unorganische Gifte aufgesucht werden sollen, oder deren gesammten Schwefelgehalt man bestimmen will, oder um Cellulose zu isoliren ꝛc., dient das Salz auch für verschiedene technische Zwecke, insbesondere bei der Feuerwerkerei. Eine ausgezeichnete bengalische Flamme erhält man z. B. durch ein Gemisch von 40 Th. salpetersaurem Strontium, 6 Th. chlorsaurem Kalium, 13 Th. Schwefelblumen und 2 Th. Kohle.

§. 215. Ueberchlorsaures Kalium, ClO_4K. Die Darstellung dieses Salzes geschieht am einfachsten durch langsames und mäßiges Erhitzen von chlorsaurem Kalium, bis die anfangs dünnflüssige Masse zähflüssig geworden ist; durch Auflösen und Umkrystallisiren ist es leicht, das schwerlösliche überchlorsaure Kalium von dem leicht löslichen Chlorkalium zu trennen; die Ausbeute beträgt gegen 60 Procent des Rückstandes. Auch durch Einwirkung von Schwefelsäure auf chlorsaures Kalium erhält man diese Verbindung.

Das überchlorsaure Kalium krystallisirt wasserfrei in farblosen rhombischen Säulen, schmeckt schwach salzig kühlend, löst sich in 65 Theilen Wasser von 15°, in ungefähr 6 Theilen kochendem Wasser, nicht in Alkohol. Ueber 400° erhitzt zersetzt es sich in Sauerstoff und Chlorkalium. Mit Schwefel, Zucker oder anderen brennbaren Körpern gemengt, detonirt es heftig durch Schlag oder Stoß. Schwefelsäure treibt daraus bei 137° die Ueberchlorsäure aus. Salzsäure zersetzt es nicht. Die Verbrennungserscheinungen, welche es beim Erhitzen mit brennbaren Körpern verursacht, sind nach Maßgabe seines größeren Sauerstoffgehaltes noch lebhafter als die durch chlorsaures Kalium bewirkten.

Das unterchlorigsaure Kalium ClOK ist nur in Lösung bekannt, welche durch Ausfällen einer Chlorkalklösung mit kohlensaurem Kalium erhalten wird. Beim Abdampfen der Lösung zersetzt sich die Verbindung. Die Lösung wirkt stark bleichend. Die als Bleichmittel bekannten Flüssigkeiten, wie Eau de Javelle etc., welche durch Einleiten von Chlor in die Lösung von Aetzkali oder kohlensaurem Kalium erhalten werden, enthalten neben unterchlorigsaurem Kalium Chlorkalium und freie unterchlorige Säure.

Das Natrium.

Zeichen: Na, Atomgewicht = 23.

§. 216. Erst im vorigen Jahrhundert gelang es Duhamel und später Marggraf, nachzuweisen, daß im Kochsalz ein vom Kali ver-

schiedenes Alkali enthalten sei. Ueber das Vorkommen dieses Alkalis hatte Duhamel schon die wichtige Wahrnehmung gemacht, daß kleine Mengen desselben im Harn und Blute, größere in der Asche der Seestrandspflanzen enthalten seien, und später fand er, daß in diesen Pflanzen neben Natron Kali vorkomme, und letzteres darin vorherrsche, wenn sie im Binnenlande cultivirt werden. Erst gegen Ende des 18. Jahrhunderts wurde das Vorhandensein des Natrons, welches bis dahin als Mineralsubstanz nur im Kochsalz, in der natürlichen Soda und im Borax bekannt gewesen war, auch als Bestandtheil des Basaltes und anderer felsiger Mineralien nachgewiesen. Die Entdeckung des Natriummetalls schloß sich unmittelbar an die von H. Davy durch Elektrolyse bewirkte Darstellung des Kaliums an.

Das Vorkommen von Natriumverbindungen ist im vorzüglichsten Grade repräsentirt durch das Kochsalz, diesen Hauptbestandtheil unter den festen Substanzen des Meerwassers und als Steinsalz mächtige Gebirgsmassen bildend. Von den Natriumsalzen sind kohlensaures, schwefelsaures und salpetersaures Natrium theils massenhaft an verschiedenen Orten der Erde angehäuft, theils in kleineren Mengen sehr allgemein verbreitet. Auch unter den an der Bildung fester Felsarten mehr oder minder umfangreich betheiligten Silicat-Mineralien ist Natron als ein keineswegs seltener Bestandtheil, und noch häufiger als substituirender Begleiter des Kalis vertreten, so daß von diesem Ursprunge sich herleitende Natriumverbindungen auch in den Verwitterungsmassen, in lehmigen und sandigen Erdgemischen, im gewöhnlichen Erdboden und in den Quellwässern allgemein verbreitet sind. Ihr Vorkommen in den Pflanzen leitet sich hieraus her, wenn diese auch von den ihnen an ihrem Standorte dargebotenen Kalium- und Natriumverbindungen jene sich vorzugsweise aneignen; nur da, wo die Natriumverbindungen weit überwiegen, wie im Meerwasser, in der Nähe von Soolquellen ꝛc. spricht sich dies in den Aschenbestandtheilen der Vegetation hervortretend aus, so daß der eingedampfte Wasserauszug der Asche der dabei immerhin noch kalihaltigen Pflanzen der sogenannten Salzflora reich an Natriumverbindungen ist. Im Thierkörper haben Natriumverbindungen einen wichtigen Antheil an dem vitalen Stoffumsatze, wenn auch die früher gehegte Ansicht, daß dieselben reichlicher als Kaliumverbindungen darin zurückgehalten werden, und gewissermaßen für den thierischen Organismus das Bedürfniß nach Natrium ebenso vorwaltend bezeichnend sei, als für denjenigen der Binnenlandspflanzen das Kali, hat berichtigt werden müssen, wie bei anderer Gelegenheit bereits näher dargelegt ist.

Die Darstellung des Natriummetalls geschieht nach denselben Principien wie diejenige des Kaliums: es dient dazu ein inniges Gemenge von Kohle und kohlensaurem Natrium, dem man, um das Schmelzen zu verhindern, zweckmäßig kohlensaures Calcium zusetzt.

Eigenschaften. Das Natrium erscheint auf frischer vor Oxydation geschützter Schnittfläche schön silberweiß, metallisch glänzend; spec. Gew. bei $15^0 = 0{,}972$; unter 0^0 ist es hart, von krystallinischer Beschaffenheit; von 0^0 an geht es mit Steigerung der Temperatur durch den Zustand

der Dehnbarkeit in denjenigen der Plasticität, sodann Weichheit über, bis es bei 95,6° schmilzt; bei Rothglühhitze kocht es, der Dampf ist farblos; es leitet gut Wärme und Elektricität. Legirungen von Kalium und Natrium sind schon bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Der glühende Dampf des Natriums und seiner Verbindungen erzeugt im Spectrum eine gelbe, der Frauenhoferschen Linie D des Sonnenspectrums entsprechende Linie, und zwar so intensiv, daß die kleinsten Mengen desselben einer nicht leuchtenden Flamme die charakteristische gelbe Färbung ertheilen, und hieran durch spectralanalytische Beobachtung sich Natriumverbindungen allenthalben in der Natur verbreitet zu erkennen geben. In seinem chemischen Verhalten zeigt das Natrium die größte Aehnlichkeit mit dem Kalium, und kann dasselbe, wenn auch seine Affinität zum Sauerstoff, Chlor ꝛc. geringer ist, zur Hervorbringung kräftiger Reductionswirkungen ersetzen. Ebenso zeigen seine Verbindungen in ihrer Zusammensetzung die größte Analogie mit den entsprechenden Kaliumverbindungen, wenn auch in den physikalischen Eigenschaften manche Abweichungen vorkommen; es ist in dieser Beziehung an die Zerfließlichkeit des kohlensauren Kaliums gegenüber dem entgegengesetzten Verhalten des kohlensauren Natriums, an die Unlöslichkeit des antimonsauren Natriums und die Schwerlöslichkeit des Kaliumplatinchlorids gegenüber dem Löslichkeitsverhältnisse des antimonsauren Kaliums resp. Natriumplatinchlorids zu erinnern.

Verbindungen des Natriums mit Sauerstoff und Hydroxyl.

§. 217. Die Affinität des Natriums zum Sauerstoff ist, wenn auch derjenigen des Kaliums nachstehend, doch so groß, daß das Metall, um vor Oxydation geschützt zu sein, bei Abschluß der Luft und außer Berührung mit sauerstoffhaltigen, wenigstens flüssigen, Verbindungen aufbewahrt werden muß; es gilt in dieser Beziehung das vom Kalium Gesagte. Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt es das Wasser so lebhaft, daß seine mit reichlicher Wärmeentwickelung verbundene Oxydation, wobei das gebildete Oxyd sich im Wasser löst und Wasserstoff frei wird, durch vorausgegangene Legirung des Metalls mit Quecksilber gemäßigt werden muß, um gefahrlos zu sein und genau beobachtet werden zu können. Wird ein Stück Natrium auf Wasser geworfen, so zeigt es ein ähnliches Verhalten wie Kalium, es fehlt nur die Feuererscheinung, da die Wärmeentwickelung nicht groß genug ist, um bei der stark abkühlenden Wirkung des in jedem Momente neu hinzutretenden Wassers eine Steigerung der Temperatur bis zur Glühhitze zu gestatten. Letzteres ist der Fall, wenn man es veranstaltet, daß das Metall bei Berührung mit dem Wasser den Ort nicht wechselt, und seine Einwirkung sich auf die kleine Menge des damit in Berührung befindlichen Wassers beschränkt, indem man das Natriumstück auf Papier legt oder auf Wasser wirft, welches durch arabisches Gummi zähflüssig gemacht ist; man beobachtet alsdann eine Verbrennungserscheinung mit gelber Flamme. Wir kennen vom Natrium

dieſelben Sauerſtoffverbindungen wie vom Kalium. Das Natriumoxyd oder Natron Na_2O verhält ſich ganz dem Kaliumoxyd ähnlich und wird auf ähnliche Weiſe erhalten.

§. 218. Natriumhydroxyd, Natronhydrat, Aetznatron, als unreine Handelswaare Seifenſtein, Na O H. Es wird in ganz analoger Weiſe dargeſtellt wie das Kalihydrat, aus kohlenſaurem Natrium mittelſt Kalk, oder, wenn es ein ganz reines Präparat ſein ſoll, aus ſchwefelſaurem Natrium mittelſt Bariumhydroxyd. Da das zu techniſcher Verwendung dienende Aetznatron nicht rein zu ſein braucht, ſo genügt dazu die ungereinigte Soda des Handels, welche nicht frei iſt von Kochſalz, ſchwefelſaurem oder auch unterſchwefligſaurem Natrium. Aus dem unreinen, außer den eben genannten Beimiſchungen noch kohlenſaures Natrium, Kieſelſäure, Thonerde ꝛc. enthaltenden Seifenſtein wird im Großen ein ziemlich reines Produkt erhalten, indem man ihn in gußeiſernen Keſſeln ſchmilzt, das an die Oberfläche kommende Schaumgemiſch von kohlenſaurem Natrium und andern Salzen abnimmt, die flüſſige Maſſe eine Nacht hindurch im Dunkelrothglühen erhält und am andern Morgen den klaren Theil von den am Boden und an der Wand des Keſſels in blumenkohlartigen Kryſtallmaſſen abgeſetzten Verunreinigungen (kieſelſaurem Aluminium, Kochſalz, ſchwefelſaurem Natrium, etwas Kalk ꝛc.) als fertiges Produkt abſchöpft.

Das Natronhydrat iſt, aus dem geſchmolzenen Zuſtande erſtarrt, eine weiße Maſſe von faſrig- und blättrig-kryſtalliniſcher Struktur, die einzelnen Kryſtallblätter um ſo mehr durchſcheinend, je reiner ſie ſind. Sein ſpec. Gewicht beträgt ungefähr = 2,0. Es ſchmilzt ſchon unter der Rothglühhitze, verdampft beim Rothglühen, jedoch nicht ſo leicht als Kalihydrat. In den ätzenden alkaliſchen Eigenſchaften verhält es ſich ähnlich dem Kalihydrat; beide verhalten ſich gegen manche oxydirbare Subſtanzen ſo, daß letztere an die Stelle des Waſſerſtoffs treten, welcher entweder frei wird oder mit etwa zugleich vorhandenem Stickſtoff als Ammoniak entweicht. Dieſes Verhalten iſt beſonders von Intereſſe in Bezug auf Kohle und deren Verbindungen mit Waſſerſtoff und Stickſtoff oder Waſſerſtoff, Sauerſtoff und Stickſtoff, alſo ſtickſtoffhaltige organiſche Subſtanzen, da ſich hierauf ein für die elementaranalytiſche Unterſuchung anwendbares Princip der quantitativen Beſtimmung des Stickſtoffs derſelben gründet (die Varrentrapp-Will'ſche Methode); um der Maſſe die gehörige Lockerheit zu geben, ferner um das Zuſammenſchmelzen mit dem als Erhitzungsapparat dienenden Glasrohre zu verhüten ꝛc., wendet man ſtatt des reinen Natronhydrats ein Gemiſch deſſelben mit 3 Th. Kalk an; aus dem erhitzten Gemenge dieſes Natronkalkes mit der zu unterſuchenden Subſtanz entweicht mit mehr oder weniger freiem Waſſerſtoff der Stickſtoff als Ammoniak und wird von der in der Vorlage befindlichen ſauren Flüſſigkeit gebunden, der Kohlenſtoff bleibt als Kohlenſäure beim Natron.

Das Natronhydrat hat Neigung, noch eine gewiſſe Menge Waſſer chemiſch zu binden, weshalb es ſich unter ſtarker Wärmeentwickelung im Waſſer löſt. Kühlt man eine ſehr concentrirte Natronlöſung bis auf 0°

ab, so scheiden sich allmälig Krystalle von der Zusammensetzung Na O H + $3^1/_2$ H_2 O ab, welche schon bei + 6° schmelzen und schnell Kohlensäure, langsamer Wasser aus der Luft anziehen. — Durch Anziehen von Wasser aus der Luft wird das Natronhydrat feucht und zerfließt, die zerflossene Masse wird aber alsbald wieder fest in Folge der Bindung atmosphärischer Kohlensäure.

Die wässerige Lösung des Aetznatrons, die Natronlauge, ist eine farblose ätzende Flüssigkeit, welche in ihren chemischen Wirkungen auf organische und unorganische Körper sich der Kalilauge ähnlich verhält. 100 Theile Wasser lösen bei 18° 60,35 Theile Natronhydrat, was 41,40 Theilen Natron entspricht, bei 32° 72,91 Natronhydrat = 45,72 Natriumoxyd, bei 55° 100 Hydrat = 63,53 Natriumoxyd, bei 70° 116,75 Hydrat = 71,98 Natriumoxyd, bei 80° 127,02 Hydrat = 78,3 Natriumoxyd. — Eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Auflösung hat das spec. Gewicht 1,5, siedet bei 130° und enthält 36,8 Procent Natron. Das Verhältniß des specifischen Gewichtes einer Natronlauge zur Concentration ergiebt sich aus folgender von Tünnermann entworfenen Tabelle; dieselbe gilt für 15° C.

Spec. Gew.	Procente Na_2 O	Spec. Gew.	Procente Na_2 O	Spec. Gew.	Procente Na_2 O	Spec. Gew.	Procente Na_2 O
1,4285	30,220	1,3198	22,363	1,2392	15,110	1,1042	7,253
1,4193	29,616	1,3143	21,894	1,2280	14,506	1,0948	6,648
1,4101	29,011	1,3125	21,758	1,2178	13,901	1,0855	6,044
1,4011	28,407	1,3053	21,154	1,2058	13,297	1,0764	5,440
1,3923	27,802	1,2982	20,550	1,1948	12,692	1,0675	4,835
1,3836	27,200	1,2912	19,945	1,1841	12,088	1,0587	4,231
1,3751	26,594	1,2843	19,341	1,1734	11,484	1,0500	3,626
1,3668	25,989	1,2775	18,730	1,1630	10,879	1,0414	3,022
1,3586	25,385	1,2708	18,132	1,1528	10,275	1,0330	2,418
1,3505	24,780	1,2642	17,528	1,1428	9,670	1,0246	1,813
1,3426	24,176	1,2578	16,923	1,1330	9,066	1,0163	1,209
1,3349	23,572	1,2515	16,319	1,1233	8,462	1,0081	0,604
1,3273	22,967	1,2453	15,714	1,1177	7,857	1,0040	0,302

Selbstverständlich hat diese Tabelle nur Anwendung für reine Natronlösungen. Zur Prüfung von Laugen, welche zugleich kohlensaures Natrium, Kochsalz, schwefelsaures Natrium ꝛc. enthalten, sind Methoden, welche auf chemischen alkalimetrischen Principien beruhen, anzuwenden. Die Prüfung geschieht auf dieselbe Weise wie die der Kalilauge.

§. 219. In Betreff der Verbindungen des Natriums mit Stickstoff, desgleichen mit Schwefel und Phosphor darf auf die beim Kalium besprochenen correspondirenden Verbindungen Bezug genommen werden, da sie diesen in der Entstehungsweise und den Eigenschaften mehr oder minder ähnlich sind.

Natriumamid, Na NH_2, d. i. ein Ammoniak, worin eines der drei Wasserstoffatome durch Natrium vertreten ist, erhält man als eine

beim Entstehen flüssige grünblaue, beim Erkalten strahlig krystallinisch erstarrende röthlich olivengrüne Masse, wenn man zu erhitztem Natrium, welches sich in einem mit trockenem Wasserstoffgas gefüllten Glasgefäße befindet, vollkommen trocknes Ammoniakgas leitet, so lange noch eine Einwirkung wahrgenommen wird. Im Uebrigen verhält diese Verbindung sich ganz ähnlich der entsprechenden Kaliumverbindung, z. B. zersetzt sie sich beim Erhitzen in einer sauerstofffreien Atmosphäre in Ammoniak und Stickstoffnatrium, $Na_3 N$.

Chlornatrium (Kochsalz).

Na Cl.

§. 220. Chlor und Natrium verbinden sich direct mit einander unter Feuererscheinung zu Kochsalz. Dasselbe Produkt entsteht neben Wasser durch Einwirkung von Salzsäure auf Natron, oder unter gleichzeitigem Freiwerden von Kohlensäuregas beim Zusammenkommen von Salzsäure mit kohlensaurem Natrium. Es ist seit den ältesten Zeiten bekannt.

Nach seinem Vorkommen in der Natur ist das Kochsalz eine der am meisten verbreiteten Substanzen der Erdoberfläche. Als Steinsalz gehört es verschiedenen Gebirgsformationen an, welche gerade um seinetwillen gründlichen geognostischen Forschungen unterworfen sind. Unter den Salzen des Meerwassers ist es der Hauptbestandtheil. Geringere Mengen finden sich überall verbreitet und zählen u. a. auch zu den Bestandtheilen des Thier- und Pflanzenkörpers. Agronomisch wichtig ist das Studium der das Vorkommen des Kochsalzes betreffenden Verhältnisse, sowohl wegen des Stoffes selbst und seiner mehrfach wichtigen landwirthschaftlichen Nutzung, als wegen der ihn im Steinsalze und in den Salzsoolen begleitenden andern Salze, deren Ausbeutung für agronomische Zwecke in dem Staßfurter Abraumsalze in so ausgezeichneter Weise repräsentirt ist.

Das Steinsalz bildet mehr oder minder mächtige und ausgedehnte Lager in verschiedenen älteren und jüngeren Gebirgsarten, welche durch Absatz aus Wasser, resp. Verdunstung wässeriger Lösungen, entstanden sind. Aus der Eigenschaft des Kochsalzes, in der Glühhitze flüchtig zu sein, leitet sich die Annahme her, daß es in der Bildungsperiode des Erdkörpers, wo derselbe an seiner Oberfläche glühend war, sich im dampfförmigen Zustande befand, also mit dem jetzigen Wasser des Weltmeeres einen Bestandtheil der Atmosphäre ausmachte. In dem Maße, wie die Temperatur der Erdoberfläche unter Glühhitze herabging, schlug sich das Kochsalz (nebst andern gleichfalls flüchtigen Körpern) nieder, und so konnten sich vermöge der durch fortgesetzte Temperaturerniedrigung bedingten wässerigen Niederschläge Kochsalzlösungen bilden, welche als das ursprüngliche Material der späteren Steinsalzablagerungen anzusehen sind. Bei dem Versuche, die Hypothese über jene Vorgänge näher zu

detailliren und namentlich auch über den Ursprung des noch jetzt im Meerwasser enthaltenen Kochsalzes Aufklärung zu geben, begegnen wir großen Schwierigkeiten und sind um so mehr darauf hingewiesen, uns ein näheres Eingehen auf diese Frage zu versagen, als dieselbe einstweilen nicht die geringste Aussicht giebt, praktische Fragen lösen zu helfen. Eine noch fortdauernde Bildung von festen Salzablagerungen aus wässerigen Lösungen, welche an der Luft verdunsten, ist repräsentirt durch das von salzigen Binnenseen herrührende Steppen- und Wüsten-Salz. Ein ähnliches Produkt, das sogenannte Rassol, findet sich selbst auf den Eisgefilden des sibirischen Eismeeres in mehrere Zoll starken grobkörnigen Lagen.

Gehen wir die verschiedenen Steinsalz führenden Formationen von den älteren bis zu den jüngsten durch, so begegnet uns das Steinsalz überall in Begleitung anderer gleichfalls durch Verdampfung wässeriger Lösung gebildeter Gesteinsarten, namentlich Gyps. Wenn Salzquellen vereinzelt aus älteren eruptiven Formationen, z. B. aus dem Porphyr bei Kreuznach am Rhein, oder aus Glimmerschiefer, Syenit, Hornblendeschiefer ꝛc. hervorbrechen, so ist damit noch keineswegs das Vorkommen eigentlicher Steinsalzlager in diesen Gebirgsarten erwiesen, sondern nur die auch anderweitig beobachtete Thatsache bestätigt, daß Kochsalz auch in innigem Gemenge mit Fossilien feurig flüssigen Ursprungs vorkommt. Die älteste eigentliches Steinsalz führende Gebirgsformation ist das Uebergangsgebirge. Man hat darin zwar bisher nur vereinzelt die eigentlichen Steinsalzlager direct nachgewiesen, z. B. bei Abingdon in Virginien ein unter Gyps- und Mergelschichten erbohrtes über 186 Fuß mächtiges Lager; um so häufiger aber, besonders in Nordamerika, ist das Vorkommen von Salzquellen im Gebiete sowohl der silurischen als devonischen Formation, welche zum Theil unter der Steinkohlenformation hervorquellen und auf das Vorhandensein von Steinsalzlagern schließen lassen. Das die landwirthschaftliche Welt im nördlichen Deutschland so besonders interessirende Staßfurter Steinsalzlager (vier Meilen südlich von Magdeburg) gehört zur thüringischen Zechsteinformation, welche ein Glied des zwischen der Steinkohlen- und der Triasformation liegenden sogenannten Permischen Gebirgssystems ausmacht. Dasselbe ist in einer Tiefe von 826 Fuß erreicht worden, nachdem man zuerst bunten Sandstein, darauf ein 67 Fuß mächtiges Gypslager, unter diesem 158 Fuß Anhydrit, darunter 29 Fuß Gyps, Kalkstein und Boracit führenden Mergel durchbohrt hatte. Dieses über 1000 Fuß mächtige Steinsalzlager ist vor anderen dadurch ausgezeichnet, daß die das Kochsalz in der ursprünglichen wässerigen Lösung, durch deren Verdunstung die festen Salzmassen gebildet sind, begleitenden leicht löslichen Salze, soweit sie feste krystallinische Verbindungen bilden konnten, an dem Orte ihrer Abscheidung verblieben sind, also keine nachträgliche Auswaschung durch meteorische Wässer erfahren haben. Eine solche Auswaschung hat zwar auch wahrscheinlich stattgefunden, aber sie beschränkte sich auf den letzten zerfließlichen Rest der ursprünglichen Salzlösung, welcher unter den obwaltenden Umständen nicht krystallisiren konnte und daher als Mutterlauge

übrig blieb; es ist anzunehmen, daß diese vorwaltend Chlormagnesium, demnächst Chlorcalcium, u. a. auch die in dem dortigen Steinsalz fehlenden Brom- und Jodverbindungen enthielt. Die Uebereinanderschichtung der einzelnen Gemengtheile des Steinsalzlagers entspricht der Reihenfolge, in welcher sich die Salze nacheinander absetzten, ähnlich wie wir dies bei einer Verdampfung von Meerwasser noch jetzt beobachten würden; zu unterst finden wir daher Gyps, über diesem das Kochsalz und zu oberst, in verschiedenartiger Durchmengung mit Kochsalz, die theils leichter löslichen, theils in geringerer Menge vorhanden gewesenen Salze, letztere allerdings in einer Regellosigkeit, welche voraussetzen läßt, daß die Verdampfungsbedingungen hierbei mannigfaltig wechselten. In Staßfurt bestehen dieselben aus Carnallit, d. i. einer Doppelverbindung von Chlormagnesium und Chlorkalium, Tachhydrit, d. i. einer Doppelverbindung von Chlorcalcium und Chlorkalium, ferner Polyhalit, d. i. einer Tripelverbindung schwefelsaurer Salze von Magnesium, Natrium und Kalium; durch den Carnallit ziehen sich weiße Streifen von schwefelsaurem Magnesium mit 1 Molekül Wasser, welche Verbindung man Kieserit genannt hat; auch ist jenen Salzen in wechselnden Mengen Anhydrit, d. i. wasserfreies schwefelsaures Calcium, und vereinzelt theils Knollen, theils Schnüre von Boracit und Staßfurtit, d. i. borsaures Magnesium und Chlormagnesium, eingemengt; Chlorkalium, ebenso schwefelsaures Kalium finden sich stellenweise auch ohne mit Chlormagnesium, resp. schwefelsaurem Natrium und schwefelsaurem Magnesium verbunden zu sein. Das ganze oberhalb des eigentlichen Steinsalzes in einer Mächtigkeit von mehr als 100 Fuß liegende zerfließliche Salzgemisch galt, ehe man seinen großen durch den Kaligehalt bedingten Werth kannte, gegenüber dem aufgesuchten Kochsalz als bloßer Abraum, und erhielt daher den ihm auch später verbliebenen Namen Abraumsalz.

In der Reihe der Gebirgsarten sedimentären Ursprungs folgt auf diejenige, zu welcher der Zechstein gehört, die Triasformation. In dieser ist Steinsalz so häufig und reichlich vorhanden, daß man sie Salzgebirge zu nennen vorschlug, ehe die gegenwärtige Bezeichnung allgemein adoptirt wurde. Jedes der drei Glieder, nach denen die Triasformation benannt ist, bunter Sandstein, Muschelkalk und Keuper, hat Gyps- und Anhydritlager mit Einschluß von Steinsalz und einem salzigen Thon aufzuweisen. Die vielen Salzwerke der Neckargegenden gehören der Zwischenbildung oder Anhydritgruppe der Triasformation an. Die im Alter auf die Triasformation folgende Lias- und Jura-, ferner die Kreideformation sind arm an Steinsalz. Dagegen ist eines von den Gliedern der Tertiärformation durch Reichthum an Steinsalz berühmt, dasjenige nämlich, welches zu beiden Seiten der Karpathen verläuft und von den Geologen den sogenannten älteren neogenen (miocenen) Bildungen des Tertiärgebirges beigezählt wird; es gehört dahin u. a. das berühmte Steinsalzlager von Wieliczka am nördlichen Abfalle der Karpathen. Im Allgemeinen salzarm unter den Ländern Europas sind Schweden und Norwegen, Italien und die Schweiz.

Die äußere Beschaffenheit des Steinsalzes bietet große Mannig-

faltigkeit dar: gewöhnlich ist es derb in theils blättriger, theils körniger, theils faseriger Aggregation; minder häufig tritt die dem Kochsalz zukommende würflige Krystallform deutlich hervor. In der Färbung kommen alle Abstufungen von der vollkommenen Farblosigkeit nach verschiedenen Nüancen in weiß, grau, gelb, fleischfarben, roth und selbst grün und blau vor. Die verunreinigenden Beimengungen, welche beim Steinsalz das besondere Ansehen, Zerfließlichkeit, auch wohl eigenthümlichen bituminösen Geruch bedingen, sind: Eisen- und Manganverbindungen, Chlormagnesium, Chlorcalcium, schwefelsaures Calcium und schwefelsaures Magnesium, Chlorkalium, schwefelsaures Kalium, Spuren von Jodnatrium, Brommagnesium, ferner thonige und merglige Erdgemische, bituminöse organische Substanzen, und selbst eingeschlossene Gase, welche bei dem sogenannten Knistersalze durch ihr Entweichen das eigenthümliche Verhalten bedingen, wenn das Salz in Wasser gelöst wird.

An vielen Orten der Erde walten Bedingungen ob, wodurch die meteorischen Wässer, indem sie auf ihrem Wege durch den Boden und die Gesteine Salzlager oder kochsalzreiche Gebirgsarten antreffen, zu Salzquellen oder Salzsoolen werden. In der durch alle Abstufungen vertretenen Mächtigkeit, womit diese Quellen fließen, also in den Boden-Niveaus, wo wir sie antreffen, unterscheiden sie sich nicht von den gewöhnlichen Quellen. Ihr Procentgehalt an Kochsalz ist abhängig von den besonderen Bedingungen, unter denen das Wasser auf das Steinsalz oder das kochsalzhaltige Gestein einwirken konnte: je länger und inniger es damit in Berührung war, um so mehr erlangt es den Concentrationsgrad einer gesättigten Salzlösung; der geringere Concentrationsgrad ist entweder durch ungenügende Berührung mit dem festen Salze oder dadurch bedingt, daß die zuerst gebildete concentrirtere Lösung nachher durch süßes Wasser wieder verdünnt wurde. Der Nachweis des Ursprungs des Kochsalzes in den Quellwässern ist oft schwer zu liefern, da die Quelle an dem Orte, wo sie durch natürliche Bedingungen oder durch Erbohrung zu Tage gefördert wird, von dem salzhaltigen Gestein nach der Tiefe oder seitlich zu weit entfernt sein kann, um die Erkennung dieses Zusammenhanges zu gestatten. Von den Soolwässern, deren Procentgehalt an Kochsalz noch groß genug ist, um ihre technische Verarbeitung auf festes Salz lohnend erscheinen zu lassen, durch die deutlich salzig schmeckenden Mineralwässer bis zu den gewöhnlichen Quellwässern herab, bei denen der den allverbreiteten Bodenbestandtheilen entstammende Kochsalzgehalt von mehr als $^1/_{10}$ Procent bis zu einem kaum noch nachweisbaren Minimum variirt, findet die ausgedehnteste Abstufung statt. Das Vorkommen kleiner Mengen Kochsalz in den Ackererden und in den die tieferen Bodenschichten ausmachenden lehmigen und sandigen Erdgemischen ist ein für die agronomische Betrachtung in mehrfacher Beziehung beachtenswerther Umstand, auf welchen daher bei allen Bodenuntersuchungen besonders Rücksicht zu nehmen ist. Die Gesammtmenge von Chlorverbindungen im Wasserauszuge der gewöhnlichen Erden beträgt durchschnittlich zwischen 0,1 und 5,0 auf 100,000 Gewichtstheile Erde; ob sie über dieses Maximum noch erheblich hinausgehen dürfe,

ohne daß daraus nachtheilige Wirkungen für die Vegetation der landwirthschaftlichen Culturgewächse zu befürchten sind, ist eine Frage, welche mit derjenigen über die zulässigen Mengen von Kochsalz, welche zum Düngen dienen sollen, in nahem Zusammenhange steht.

In dem Meerwasser macht der Kochsalzgehalt den größten Theil der gesammten darin enthaltenen Salze aus, und variirt mit ihnen, wenn auch nicht genau, so doch annähernd; in dem Maße also, wie durch locale Bedingungen die Totalmenge der Salze des Meerwassers vergrößert, resp. vermindert ist, zeigt sich auch der Procentgehalt an Kochsalz größer oder kleiner. Der Gesammtgehalt an Salzen beträgt im Weltmeere mit Ausschluß der Nordsee, Ostsee, des mittelländischen und schwarzen Meeres durchschnittlich 3,43 Procent, hiervon macht das Kochsalz 2,61 aus. Im mittelländischen Meere wechselt der Gesammtgehalt an Salzen von 3,6 bis 4 Procent und an Kochsalz von 2,46 bis 2,71. Im arabischen und rothen Meere steigt die Menge des Salzes auf mehr als 4, der Kochsalzgehalt über 2,73 Procent. Die nach der Windrichtung sehr variirende Einströmung von Wasser aus der Nordsee in die Ostsee bei der relativ reichlichen Speisung der letzteren durch Flüsse bedingt ein Schwanken ihres durchschnittlich geringen Salzgehaltes in den ziemlich weiten Grenzen von unter 0,5 bis über 1 Proc., auch nimmt der Salzgehalt der Ostsee nach Osten hin ab. Der Kochsalzgehalt der größeren deutschen Flüsse schwankt zwischen 1 und 30 Milligramm im Liter Wasser.

In Bezug auf das Vorkommen wechselnder minutiöser Mengen von Kochsalz in der atmosphärischen Luft ist nur im Allgemeinen daran zu erinnern, daß aus dem Schaum der Spritzwellen des Meeres Partikelchen des Meerwassers, ähnlich wie feste Staubtheilchen vom trocknen Erdboden, durch den Wind in die Luft geführt und in derselben wegen ihrer außerordentlich feinen Vertheilung mehr oder minder weit von den Meeresküsten nach dem Lande hin getragen werden können. Ueber das quantitative Verhältniß der auf solche Weise zu zufälligen Bestandtheilen der Luft gewordenen Meeressalze, also besonders des Kochsalzes, fehlt es noch an befriedigenden vergleichenden Untersuchungen. In den wässerigen atmosphärischen Niederschlägen tritt der Gehalt an Kochsalz schon deutlicher hervor. Die Gesammtmenge von Kochsalz, welche auf diese Weise dem Boden zugeführt wird, berechnet sich zu Paris auf jährlich ungefähr 5 Pfund für die Fläche eines Magdeburger Morgens; in der Nähe der Seeküste steigert sich die Menge bis zu 50 Pfund.

§. 221. Das Vorkommen von Kochsalz in lebenden Körpern ergiebt sich aus allen Aschenanalysen von Pflanzen und Thieren, wenn dieselben mit der nöthigen Sorgfalt ausgeführt werden, wobei besonders die Flüchtigkeit der Chlorverbindungen zu berücksichtigen ist. Auf das Bedürfniß einer Pflanze nach Kochsalz kann aus der Beschaffenheit des ihrem Gedeihen besonders zusagenden Standortes und aus der durchschnittlichen Menge des Kochsalzgehaltes ihrer Asche oder auch aus den Wirkungen einer Kochsalzdüngung geschlossen werden; es läßt sich darnach eine gewisse Betheiligung des Kochsalzes am vegetativen Lebensproceß

nicht verkennen, ebenso wie auch eine Unterscheidung der Pflanzen nach den größeren oder kleineren Mengen von Kochsalz, welche sie beanspruchen, gerechtfertigt ist. In letzterer Beziehung treten diejenigen, welche der sogenannten Salzflora angehören, besonders hervor, also die eigentlichen Meeres-, Seestrands-, Salinen- und Salzsteppen-Pflanzen, unter denen die Gattungsnamen Salicornia und Salsola schon hieran erinnern. Wenn einzelne derselben auch auf Gartenland cultivirt werden können und dann statt der größeren Mengen von Natriumverbindungen, welche sie von ihrem natürlichen salzreichen Standorte entnehmen, einen großen Theil des Natriums durch Kalium ersetzt aufweisen, so ist hieraus noch keineswegs die Entbehrlichkeit des Kochsalzes für dieselben überhaupt zu folgern, sondern nur, daß sie nicht größerer Quantitäten bedürfen; auch haben wir uns daran zu erinnern, daß der künstliche Standort, an dem man sie mit Erfolg cultivirte, nämlich Gartenland, mehr lösliche Salze und unter diesen Kochsalz zu enthalten pflegt, als gewöhnlicher Ackerboden. Ferner ist für die Würdigung der Beziehungen des Kochsalzes zum Vegetationsprocesse von Wichtigkeit, daß dasselbe vorzugsweise zu denjenigen aschegebenden Bestandtheilen der Pflanzen gehört, welchen sich die aufsaugenden Wurzelorgane nicht verschließen, und deren auf 100 Theile trockner Pflanzensubstanz bezogener Procentgehalt an Kochsalz daher je nach der Bodenbeschaffenheit variirt zwischen bestimmten, dem Vegetationsprocesse jeder Pflanzenart unentbehrlichen kleineren und denjenigen größeren Mengen, welche die Pflanze ohne Beeinträchtigung ihres normalen Wachsthums noch vertragen kann. Die beste Gelegenheit, solche von der Bodenbeschaffenheit abhängige Schwankungen im Kochsalzgehalte einer und derselben Pflanze zu beobachten, bietet die Flora der zeitweise von salzigem Wasser überstauten Salzwiesen in der Nähe der Seeküsten: der Salzgehalt sowohl des Heues im Ganzen wie der einzelnen Wiesenpflanzen ist bemerklich größer als derjenige von andern Wiesen mit gleichnamigem Vegetationsbestande: das Futter von Salzwiesen macht daher eine Beigabe von Viehsalz überflüssig unter Umständen, wo eine solche Beigabe zu gewöhnlichem Wiesenheu sich wirksam erweist. Aus den vorliegenden zahlreichen Aschenanalysen der verschiedenen Culturgewächse läßt sich zur Zeit schon darum keine einigermaßen sichere Folgerung über die dem Lebensproceß derselben nothwendigen Kochsalzmengen ziehen, weil die meisten von jenen Analysen gerade nach dieser Seite hin wegen der angewandten Einäscherungsmethode mehr oder weniger Bedenken zulassen. Soviel kann aber mit Sicherheit behauptet werden, daß das Bedürfniß nach Kochsalz bei einigen Pflanzen größer ist als bei anderen, z. B. bei den Cruciferen größer als bei den Cerealien.

Was nun den Werth einer Kochsalzdüngung anbetrifft, so kann im Ganzen eine solche als nicht durchaus nothwendig bezeichnet werden. Fassen wir die Bedeutung des Kochsalzes als Düngstoff nur in dem von seiner directen Beziehung zur Pflanzenernährung hergeleiteten Sinne auf, so müssen wir uns doch sagen, daß, wenn auch nicht nachhaltig hinreichende Mengen desselben in den meisten Bodenarten enthalten sein

sollten, um den Gewächsen das beanspruchte geringe Quantum zu liefern, doch durch den Regen sowohl wie den Stallmist Kochsalz in genügender Menge dem Boden zugeführt wird. Wenn auch zahlreiche Versuche mit Kochsalzdüngung günstige Resultate ergeben haben, so ist der Grund hiervon weniger in der direct düngenden Wirkung desselben zu suchen als darin, daß das Kochsalz lösend auf manche Bodenbestandtheile einwirkt und auf diese Weise den Pflanzen Nährstoffe zubereitet. So z. B. ist die lösende Wirkung einer Kochsalzlösung auf Gyps fünfmal so groß als die des Wassers; ebenso wirkt Kochsalz, wenn auch in geringerem Grade, lösend auf Phosphorsäure, Kalk, Magnesia und Kali, sowie auf Humussubstanzen. Von weit größerer Wirkung dagegen als auf gewöhnlichem Ackerboden hat sich das Kochsalz auf Wiesen gezeigt; ist ja doch das Heu von Salzwiesen seiner Nahrhaftigkeit wegen bekannt.

Bei etwaigen Düngungsversuchen mit Kochsalz darf dasselbe aber nie in zu großer Menge angewandt werden, in der Regel nicht mehr als 50 Kilogramm auf den Morgen; größere Mengen würden um so schädlicher wirken, je zarter die Vegetation und je unmittelbarer die Wurzeln von dem Salze betroffen werden. Bei dieser Gelegenheit darf wohl noch der Cultur von Topfgewächsen in Bezug auf das zum Begießen dienende Wasser gedacht werden. Mit Recht vermeidet man beim Begießen der Töpfe hartes Wasser. Der Hauptbestandtheil in diesem, welcher dem Wasser den Charakter eines „harten" giebt, ist kohlensaures Calcium; daneben pflegt aber auch meistens schwefelsaures Calcium und nicht selten kohlensaures Magnesium enthalten zu sein. Von diesen schwerlöslichen resp. an der Luft unlöslich werdenden Verbindungen ist keine direct nachtheilige Wirkung auf alle diejenigen Topfgewächse zu befürchten, welche nicht geradezu eine Bodenmischung mit freier Säure verlangen. Häufig sind aber die Erdsalze in den harten Wässern von Kochsalz und anderen leicht löslichen Salzen begleitet, von welchen nach Maßgabe ihrer Quantität die Gewächse geradezu vergiftet werden können, besonders wenn der Salzgehalt des den Erdballen tränkenden Wassers allmälig relativ größer wird, oder in Folge der nach und nach sich steigernden Concentration, welche die Salzlösung in der Pflanze selbst erfährt.

§. 222. Ueber das Vorkommen des Kochsalzes im thierischen Körper und seine Beziehungen zu den zoochemischen Processen sind wir zwar besser unterrichtet, als über seine Betheiligung an den vitalchemischen Vorgängen in den Pflanzen, aber es sind jene Kenntnisse doch auch bei weitem nicht ausreichend, die wichtigsten darauf bezüglichen Fragen zu beantworten. Beim Menschen sowohl als den Thieren, besonders den Pflanzenfressern, spricht sich der Antheil des Kochsalzes am Ernährungsprocesse durch ein gewisses instinctives Bedürfniß nach einer Beigabe von Kochsalz zu der gewöhnlichen Nahrung aus. Was zunächst das Vorhandensein von Kochsalz in den einzelnen Theilen des Thierkörpers betrifft, so findet es sich allenthalben sowohl in den thierischen Flüssigkeiten, als in den Organgeweben, in ersteren der Menge nach zwar viel reichlicher als in den organisirten Gebilden, aber auch

in den letzteren nie ganz fehlend. Daß es kein nur zufälliger Gemengtheil in dem Stoffgemische des ganzen Körpers sei, dürfen wir, abgesehen von den für den Lebensproceß unzweifelhaft wichtigen Verbindungen, zu denen es das Material liefert, theils aus der im Vergleich zu anderen unorganischen Bestandtheilen der Körpersäfte großen und von der Beschaffenheit der Nahrung unabhängigen Menge, in der es im Blutserum, im Chylus, in der Lymphe, im Speichel, Magensafte, Schleime, auch in der Milch und einigen pathologischen Flüssigkeiten (Eiter und entzündlichen Exsudaten) enthalten ist, theils aus dem bemerkenswerthen Umstande folgern, daß bei säugenden Thieren die Ausscheidung von Kochsalz aus dem Körper durch den Harn alsbald aufhört, während von dem Blute und den Organen die für dieselben typischen Mengen von Kochsalz zurückbehalten oder zu anderweitigen Verbindungen umgesetzt werden. Folgende Tabelle (nach Lehmann) giebt eine Uebersicht der Kochsalzmengen in verschiedenen thierischen Flüssigkeiten:

	Kochsalzmenge in 100 Gewichtstheilen		
	der Flüssigkeit	des Abdampfungsrückstandes	der Asche
menschliches Blut . .	0,421	1,931	57,641
Pferdeblut	0,510	2,750	67,105
Chylus	0,531	8,313	67,884
Lymphe	0,412	8,246	72,902
Frauenmilch	0,087	0,726	33,089
Speichel	0,153	12,988	62,195
Magensaft vom Hunde	0,126	12,753	42,089
Galle	0,364	3,353	30,464
Harn	0,332	5,187	22,972
Schleim	0,583	13,100	70,000
Eiterserum	1,260	11,454	72,330
Pleuraexsudat . . .	0,750	10,416	73,529
Brustkrebs	0,314	6,043	65,391

Wir haben uns hierbei des beim Chlorkalium erwähnten Gegensatzes zu erinnern, welchen im Allgemeinen die thierischen Gewebe gegenüber den thierischen Flüssigkeiten in dem relativen Gehalte an Chlornatrium und Chlorkalium zeigen, daß nämlich letzteres in den Blutkörperchen, in der Fleischflüssigkeit und verschiedenen Drüsensäften, auch in der Milz das Kochsalz überwiegt und zu den wesentlichen Bestandtheilen der betreffenden Stoffgemische gehört, im Körper der Pflanzenfresser aber wahrscheinlich zum größten Theile erst durch Umsetzung aus Kochsalz mit Kaliumsalzen der Nahrung gebildet wird. Ueber etwaige bestimmte chemische Verbindungen von Kochsalz mit eiweißartigen Körpern, oder wie diese durch dasselbe in ihren physikalischen Eigenschaften gewisse den Lebensfunctionen dienende Modificationen erfahren, lassen sich nur allgemeine Vermuthungen aussprechen: namentlich daß, gleichwie wir Verbindungen von Kochsalz mit Harnstoff und mit Zucker kennen, welche im Körper muthmaßlich auf andere Weise als diese Stoffe für sich allein

fungiren, so auch gewisse Albuminate durch Verbindung mit Kochsalz einen bestimmten physikalisch chemischen Charakter bekommen; daß ferner das Kochsalz an der Normirung der Diffusionsvorgänge im Körper und der Elasticitätsverhältnisse der Gewebe wesentlich betheiligt sei. Denken wir uns dasselbe z. B. in dem Blutplasma fehlend oder über das normale Verhältniß vermehrt, so würde dies nicht nur auf die Dichtigkeit und das sonstige mechanische Verhalten der Blutkörperchen, sondern auch auf die Blutgefäßwandungen und die von diesen vermittelte Auffaugung und Ausscheidung von Einfluß sein müssen. Schon im Magen und Darmkanal macht sich der Kochsalzgehalt des Inhalts dieser Organe geltend, indem er theils die Secretion der Drüsensäfte dieser Organe, theils umgekehrt die Auffaugung der in die Blutcirculation abzuführenden wässerigen Lösungen vermitteln hilft, mithin nach beiden Seiten den Verdauungsproceß unterstützt. — Die auf das statische Verhältniß der in den Körper eingeführten Kochsalzmengen gegen die durch die Excrete, besonders durch den Harn, ausgeschiedene Menge (für den erwachsenen Menschen fand Barral die tägliche Ausscheidung von Kochsalz durch den Harn gegen 12 Gramm) gerichteten Untersuchungen haben ergeben, daß immer weniger ausgeschieden als in den Körper eingeführt wird. Das Deficit erklärt sich aus den verschiedenen chemischen Umsetzungen, welche ein Theil des Kochsalzes bei dem vitalen Stoffwechsel erfährt: ein Theil setzt sich mit den Kaliumsalzen der Nahrung zu Chlorkalium und den Natriumsalzen der betreffenden Säuren um; unter letzteren ist es besonders die Phosphorsäure, welche wir also in Folge solchen Austausches im Harn, wenigstens in dem menschlichen und in demjenigen der fleischfressenden Thiere, an Natrium gebunden wieder finden, während das Chlor des hierzu verwendeten Kochsalzes in Verbindung mit dem Kalium der umgesetzten Kaliumsalze als Bestandtheil der Blutkörperchen, in der Fleischflüssigkeit ꝛc. den Kreislauf im Körper durchmacht. Außer dem phosphorsauren Natrium sind es auch noch andere, bestimmte physiologische Functionen ausübende, Natriumsalze im Körper, zu denen das Kochsalz das Natrium liefert, wenn die Nahrung nicht schon anderweitiges Material dazu, etwa Verbindungen von Natrium mit organischen Säuren, enthält. Es gilt dies besonders von dem Natron in der Galle, welches mit den Gallensäuren (Glykocholsäure und Taurocholsäure) verbunden den Hauptbestandtheil dieses Secretes ausmacht. Endlich ist der Salzsäure des Magensaftes zu gedenken, sofern nicht anzunehmen ist, daß andere leichter zersetzbare Chlorverbindungen der Nahrung das Chlor dazu liefern.

Ob überhaupt und welcher Beigabe von Kochsalz zu der Nahrung es bedarf, hängt hauptsächlich von der Beschaffenheit der letzteren, resp. von der betreffenden Thierspecies, auch wohl von der Individualität des Organismus ab. Unter den Hausthieren gelten die Wiederkäuer, und zwar die Schafe mehr als die Kühe, für vorzugsweise kochsalzbedürftig; auch das ihnen im Ernährungsbedürfniß nahe stehende Wild hat einen instinctiven Begehr nach Salz, welcher sich schon dadurch ausspricht, daß es damit nach bestimmten Orten hin gelockt werden kann. Wenn demungeachtet Salzzugabe zum Futter in sehr vielen Fällen ohne Einfluß

auf ein für den Produktionszweck gesteigertes Ernährungsresultat bleibt, so ist der Grund immer zunächst in der ohnedies schon normalen Beschaffenheit des Futters und also auch in dem für die Ernährungsvorgänge ausreichenden Kochsalzgehalte desselben zu suchen. Bei vergleichenden Versuchen, welche Bousſingault deshalb anstellte, ergab es sich, daß das den Versuchsthieren (Kühen) verabreichte Heu die bedeutende Menge von mehr als 0,7 Procent Kochsalz enthielt, was bei der täglichen Ration von 15 Kilogr. Heu auf eine Milchkuh 105 Gramm ausmacht. Dürfen wir den durchschnittlichen Gehalt des Wiesenheus an Kochsalz auch nur zu ein Drittel bis zur Hälfte jener Summe rechnen, so ist auch dies noch ein Quantum, welches mehr oder minder ausreicht, um dem Körper des Thieres die nöthigen Mengen von Chlor und Natrium zu geben. Im Anschluß an die Mittheilung seiner Fütterungsversuche mit Kochsalz giebt Bousſingault eine Zusammenstellung der Kochsalzmengen in verschiedenen theils von ihm selbst untersuchten Futterarten, welche zu Bechelbronn im Elsaß gewachsen waren, theils in gleichnamigen und anderen Gewächsen, von deutschen Chemikern analysirt. Er folgert daraus, daß, wenn ein Stück Rindvieh täglich 20 Kilogr. Heu verzehrt, es mit denselben 51 Gr. Kochsalz bekommt, dagegen mit 50 Kilogr. Kartoffeln, welche jene 20 Kilogr. Heu ersetzen sollen, nur 21 Gr.; in 12 Kilogr. Hafer, dem Futterwerthe nach gleich 20 Kilogr. Heu, würde es nur 1 Gr. Salz bekommen, und bei Futterrationen aus Mais oder Roggen eine verschwindend kleine Menge.

Stellte sich nun auch bei den Bousſingault'schen Versuchen über die Wirkung der besonderen Salzzugabe zum Futter der Kühe als Gesammtresultat heraus, daß eine solche Zugabe auf das Wachsthum des Rindviehs nur eine sehr beschränkte Wirkung äußert, so schienen doch nach den ersten Monaten der Fütterung verschiedene Zeichen gesteigerter Lebensenergie bei den Thieren, welche Salz bekommen hatten, gegenüber den anderen hervorzutreten, besonders glattes und glänzendes Haar, überhaupt ein besseres, dem Verkaufswerthe günstigeres Exterieur und erhöhter Geschlechtstrieb. Der unverkennbare Einfluß, welchen Salzzugabe zum Futter (täglich 5 bis 20 Gr. auf 100 Kilogr. lebendes Gewicht betragend), auf den Appetit der Thiere ausübt, gewinnt eine besondere Bedeutung, wenn der letztere durch die Beschaffenheit des Futters oder die Individualität des Thieres in einem Grade deprimirt ist, daß ohne Mitwirkung des Salzes die verzehrte Futterration unter dem Niveau des Ernährungsbedürfnisses bleiben würde. Die durch das Salz zu corrigirende Beschaffenheit des Futters betreffend, ist zu unterscheiden zwischen solchem Futter, welches bei an und für sich gesunder Beschaffenheit nur der häufig schon durch Gewöhnung zu überwindenden Geschmacksempfindung der Thiere nicht zusagt, und demjenigen, welches durch ungünstige Witterungseinflüsse oder sonstige Ursachen bei der Werbung, ebenso bei der Aufbewahrung eine mehr oder minder gesundheitsschädliche Zersetzung erfahren hatte. Ob und wie weit in letzterem Falle durch Zusatz von Kochsalz der schädliche Einfluß aufgehoben werden könne,

darüber läßt sich im Allgemeinen nichts aussagen, da die ganze Frage bisher keine hinreichende experimentelle Prüfung erfahren hat.

Nicht nur als Zusatz zur menschlichen und thierischen Nahrung unmittelbar dient das Kochsalz, sondern auch mittelbar, indem man es gebraucht, um verschiedene Nahrungsmittel theils zu conserviren, theils dem Fermentationsprocesse, welchen sie durchmachen sollen, eine bestimmte Richtung zu geben. Hierher gehört das Einsalzen der Fische, das Einpökeln des Fleisches, das Salzen der Butter, das Einreiben der Käse mit Salz, das Einmachen von Sauerkohl, die Zubereitung der Salzgurken ꝛc. Für die Conservirung des Fleisches mittelst Salz wirkt hauptsächlich die antiseptische Kraft, welche Kochsalzlösung von hinreichender Concentration ausübt, indem sie theils die an und für sich zur Zersetzung geneigten Albuminate coagulirt, theils der Bildung von Schimmel, namentlich aber der als Fäulnißfermente wirkenden Vibrionen ꝛc. vorbeugt. Die chemische Zersetzung jener Stoffe ist zwar durch das Salz nicht aufgehoben, wie ja schon die Gegenwart des Trimethylamins in der Häringslake zeigt, sie bleibt aber auf ein gewisses Maß beschränkt, und schlägt nicht um in die, gesundheitsschädliche Produkte liefernde, eigentliche Fäulniß. Die Bildung der Lake bei der Durchschichtung von Fleisch, Fischen, Gemüsen ꝛc. mit Salz erklärt sich daraus, daß das Salz aus der organischen Substanz eine entsprechende Menge von Wasser auszieht und sich darin löst. Für die Beurtheilung des Nahrungswerthes der so behandelten animalischen resp. vegetabilischen Massen ist in Betracht zu ziehen, daß zugleich mit dem Wasser ein Theil der löslichen Substanzen, welche sie enthielten, extrahirt wird. Beim Salzen der Butter ist es nicht das eigentliche Butterfett, welches vom Salze afficirt wird, sondern die dasselbe begleitenden, beim Ausknеten nicht gehörig entfernten Caseïnreste aus der Milch, welche durch das Salz verhindert werden sollen, als Fermente für das Ranzigwerden des Fettes zu wirken. Ein ausgezeichnetes Beispiel von der besonderen Richtung, welche in organischen Gemischen der Fermentationsproceß unter dem Einfluß des Kochsalzes (nebst den begleitenden Gewürzen) annimmt, bietet der Sauerkohl, ebenso andere, in gleicher Weise behandelte Gemüse: die zuckerartigen Bestandtheile darin verwandeln sich in Milchsäure. In gleicher Weise wie zu menschlicher Nahrung dienende Gemüse läßt sich auch Grünfutter durch Salz conserviren und in einen dem Vieh gedeihlichen Zustand versetzen; nach den darüber vorliegenden allerdings nicht zahlreichen Erfahrungen ist auf 100 Theile der grünen Pflanzenmasse 1 Theil Kochsalz ausreichend.

Außer andern auf die Zubereitung der Nahrungsmittel bezüglichen Verwendungen des Kochsalzes ist noch derjenigen zu gedenken, welche nach den Versuchen von Lehmann empfohlen zu werden verdient zur Herstellung guten Brodes aus ausgewachsenem Korne. Der durch das Auskeimen des Brodkornes vernichtete und partiell löslich gewordene Kleber besitzt nicht die zur Bildung eines consistenten Teiges nöthige Elasticität und Dehnbarkeit. Durch Kochsalz bekommt er wieder den gehörigen Grad von Festigkeit. Ein Zusatz von 1 Kilogr. Kochsalz (in

dem zur Einteigung bestimmten Wasser gelöst) zu 96 Kilogr. Mehl von stark ausgewachsenem Roggen genügt, das Mehl nicht nur zu verbacken, sondern auch ein völlig tadelloses Brod zu liefern. Auch hat das mit Kochsalz versetzte Brod vor dem ungesalzenen den Vorzug, bei der Aufbewahrung der Schimmelbildung zu widerstehen.

§. 223. Die Gewinnung des Kochsalzes geschieht: entweder indem durch Tage- oder Stollenbau festes Steinsalz bergmännisch zu Tage gefördert wird, oder sie beruht auf der Verarbeitung von theils natürlichen, theils künstlich bereiteten Salzlösungen, welche durch Einfließen von Wasser in ein für bergmännische Ausbeutung nicht vortheilhaft gelegenes Steinsalzlager gewonnen werden. Die Aufsuchung von Steinsalzlagern gründet sich auf die geognostische Kenntniß von den Verhältnissen ihres Vorkommens und der Art ihrer Verbreitung innerhalb eines großen oder kleineren Terrains. Reinere Steinsalzsorten, wie sie z. B. in Wiliczka vorkommen, bedürfen zum Küchengebrauche sowie zum Einsalzen von Fischen und Fleischwaaren keiner weiteren Reinigung; die unreinen werden theils als Viehsalz oder zu chemischem Gebrauche unmittelbar verwendet, theils werden sie durch Auflösen und darauf durch Klären und Abdampfen der Auflösung gereinigt und so als Küchensalz brauchbar gemacht.

Die natürlichen Salzquellen (Soolen) werden, wenn sie mindestens 15löthig sind, d. h. 15 Procent Kochsalz gelöst enthalten, ohne Weiteres der Verdampfung über freiem Feuer unterworfen; bei geringerem Salzgehalte der Soolen geht dieser Verdampfung die wohlfeilere des Gradirens, oder noch einfachere Proceduren, welche ein möglichst beschleunigtes Verdampfen an der freien Luft bezwecken, voraus. Zur Gradirung dienen hohe, durch geeignete Holzgerüste getragene Dornenwände, an welchen die Soole herabtröpfelnd in sehr vielfältige Berührung mit der Luft kommt, und hierbei eine um so beschleunigtere Verdunstung erfährt, je wärmer, trockner und bewegter die Luft ist. Die Gradirhäuser haben bei beträchtlicher Länge eine nur geringe Tiefe und sind so gestellt, daß die äußere Wand dem herrschenden Winde zugekehrt ist. Bei heftigem Winde, welcher die Soole über das Gradirhaus hinaustreiben würde, ebenso bei Regenwetter und im Winter wird das Gradiren ganz eingestellt. Die Menge des verdampften Wassers beträgt, wenn die Umstände für die Gradirung günstig sind, jährlich 25 Kubikfuß für jeden Quadratfuß Dornenwand. Bei schwachen, nicht über 3,5- bis 7-löthigen Soolen ist nicht selten eine 13 mal wiederholte Gradirung nothwendig. Je nachdem die obwaltenden Localverhältnisse mehr oder minder eine möglichste Beschränkung der Verdampfung durch künstliche Wärme erheischen, bringt man die Soole dem Maximum der durch Gradirung erreichbaren Concentration, der Vierundzwanziglöthigkeit, näher; dabei ist zugleich zu berücksichtigen, daß der durch das Fortwehen der kleinen Tropfen vom Winde bedingte Salzverlust beim Gradiren bis über 12 Procent betragen kann, und daher um so bedeutender ist, eine je größere Concentration die Soole schon erreicht hatte. Die Bestandtheile, welche die Soole neben Kochsalz gelöst enthält, sind dieselben wie

beim Steinsalz; dazu kommen noch: freie Kohlensäure, mittelst dieser gelöstes kohlensaures Calcium, kohlensaures Magnesium und kohlensaures Eisen, außerdem noch organische (humusartige) Stoffe. Durch Berührung mit der Luft erfolgt, und zwar theils auf den Dornen, theils in den Sammelkästen, die Abscheidung von kohlensauren Erden, Kieselerde und Eisenhydroxyd, zugleich mit einem Theile der organischen Stoffe. War die Soole durch erdige Substanzen getrübt, so bleiben diese bei der ersten Gradirung auf den Dornen; die erste Dornenwand überzieht sich daher am meisten mit derartigen Verunreinigungen; diese müssen von Zeit zu Zeit heruntergekratzt werden, und machen ein öfteres Erneuern der Dornen nothwendig. Enthält die Soole, wie es bei den meisten Salinen der Fall ist, Gyps, so setzt sich dieser mit zunehmender Concentration der Soole gleichfalls auf den Dornen als krystallinische Inkrustation ab; dieser Dornstein dient gemahlen als Düngegyps. — Der Gehalt des Meerwassers an Chlornatrium (2,5 bis 2,75 Procent) ist zu gering, um für gewöhnlich seine Verarbeitung auf Kochsalz zu lohnen. Nur wo letzteres nicht wohlfeiler aus andern Quellen bezogen werden kann, und wo zugleich die klimatischen Bedingungen der Verdampfung ganz besonders günstig sind, z. B. an mehreren Küstenstellen im südlichen Europa, wird Kochsalz aus dem Meerwasser gewonnen. Man legt in der Nähe der Küste große mit Thon ausgestampfte Bassins an, welche durch Schleußen oder Schöpfräder das Wasser aus der See empfangen und dasselbe, nachdem es sich geklärt hat, in die Salzgärten, d. s. sehr flache, durch weite Kanäle unter einander in Verbindung stehende Bassins vertheilen. Hier concentrirt sich das Meerwasser allmälig durch Verdunstung und zuletzt scheidet sich das Salz allmälig auf der Oberfläche in Krystallkrusten ab, welche man abnimmt, zerstößt und unter leichte Schuppen auf Haufen bringt, wo die Mutterlauge davon abfließt. Aus diesem rohen, 95 Procent Chlornatrium enthaltenden Salze kann durch einen besonderen Raffinationsproceß, nämlich durch Auflösen in Meerwasser und Verkochen dieser Lösung in Pfannen, ein reines Kochsalz gewonnen werden. — Das Versieden der schon ursprünglich siedewürdigen, oder durch Gradirung dahin gebrachten Soole geschieht in besonderen Siedehäusern, Salzkothen. Die bei geringer Tiefe sehr weiten Siedepfannen sind aus gehämmerten Eisenplatten zusammengenietet. Sie werden durch ein unter dem Boden sich vertheilendes Circulirfeuer geheizt. Mitten über ihnen ist ein für Ableitung der Wasserdämpfe dienender hölzerner Qualmfang angebracht; derselbe ist mit Klappen versehen, welche, wenn sie niedergeschlagen sind, an die äußere Seite jeder Pfanne sich wie ein Dach anlehnen und dieselbe verschließen. Das Sieden geschieht auf folgende Weise: man füllt die Pfannen mit der im Reservoir befindlichen und daselbst geklärten siedewürdigen Soole, so daß diese 1 Fuß hoch darin steht, und heizt lebhaft ein, bis die Soole ins Kochen kommt. Das Kochen, Stören, indem man von Zeit zu Zeit durch Zulassen frischer Soole das ursprüngliche Niveau herstellt, wird so lange fortgesetzt, bis die Ausscheidung von Kochsalzkrystallen beginnt. Die beim Kochen sich ausscheidenden Unreinigkeiten, bestehend in organischer Substanz, kohlen-

saurem Calcium, Eisenoxyd, schwefelsaurem Natrium ꝛc., werden theils als Schaum abgeschöpft, theils als Bodensatz herausgekrückt. Da das Kochsalz in heißem Wasser nur wenig löslicher ist als in kaltem, so ist nur durch fortgesetztes Eindampfen die fernere Ausscheidung von festem Kochsalz möglich; dasselbe geschieht aber, nachdem die Soole den höchsten Concentrationsgrad erreicht hat, nicht mehr bei Siedehitze, sondern bei 75 bis 90°. Je niedriger bei diesem sogenannten Soggen die Temperatur gehalten wird, um so größer werden die Salzkrystalle. Manche Salinen sind wegen der minder reinen Beschaffenheit der Soole, besonders wegen des Gehaltes an organischen Stoffen, welche während beschleunigten Verdampfens sich ausscheidend, dem Salze eine graue Farbe ertheilen würden, darauf angewiesen, durch Soggen bei minder hoher Temperatur ein grobkörniges, d. i. ein großkrystallinisches Salz darzustellen, welches den feineren im Handel vorkommenden Kochsalzsorten darin nachsteht, daß es für den Tischgebrauch minder angenehm ist, besonders aber, weil es mehr von den zerfließenden und bittern Salzen der Mutterlauge (Chlorcalcium und Chlormagnesium) einschließt, welche seine Verwendung für einzelne ökonomische Zwecke, z. B. das Salzen der feineren Butter, nicht rathsam erscheinen lassen. — Während beim Stören die Klappen um die Pfanne herum geschlossen sind, damit die Luft nicht durch Abkühlung der Soole das Kochen beeinträchtige, müssen umgekehrt beim Soggen die Klappen geöffnet sein, um der warmen Luft des Siederaumes Zutritt zu der Sooloberfläche zu gestatten, und durch ihr fortgesetztes ferneres Zuströmen die wesentlichsten Bedingungen der Verdampfung bei Temperaturen unter dem Siedepunkte zu erfüllen. Das während des Soggens zuerst auf der Oberfläche in Krystallhäuten sich ausscheidende und dann zu Boden fallende Salz wird von Zeit zu Zeit aus der Pfanne heraus an deren äußeren Rand gekrückt, in Spitzkörbe gefüllt, aus denen die dem Salze anhängende Mutterlauge abtropft, dann in Trockenstuben auf Horden getrocknet. — Ein zu Viehsalz und technischer Verwendung brauchbares Produkt von geringerer Qualität, d. h. minder frei von Bestandtheilen der Mutterlauge, erhält man aus derselben Pfanne in einem späteren Stadium des Versiedens. Zuletzt wird aber auch dieses Fabrikat zu unrein, oder seine Darstellung hört auf lohnend zu sein. Die alsdann in der Pfanne zurückbleibende Flüssigkeit heißt Mutterlauge und die am Boden der Pfanne abgesetzte feste Kruste Pfannenstein. Diese Abfälle können je nach ihrer Zusammensetzung noch auf verschiedene Weise ausgebeutet und verwerthet werden, besonders wenn sie reich an Glaubersalz sind. In Schönebeck bei Magdeburg werden aus dem Pfannenstein, welcher Gyps, Kochsalz und schwefelsaures Natrium enthält, die beiden letzteren Salze mit Wasser ausgezogen; aus der Lösung krystallisirt in der Winterkälte das schwefelsaure Natrium heraus. Die dortige Mutterlauge liefert bei Frost gleichfalls jenes Salz, nachher durch Eindampfen erst ein geringes Kochsalz, dann Chlorkalium und schwefelsaures Kalium, welche beim Erkalten herauskrystallisiren; die Mutterlauge enthält nur noch hauptsächlich Kochsalz und Chlormagnesium, woraus durch Zusatz von Kalk Magnesia gefällt wird. Manche Mutter-

laugen, z. B. diejenige von Wittekind bei Halle und von Kreuznach sind wegen ihres Gehaltes an Bromverbindungen geschätzt. Als Beispiel der Zusammensetzung der beim Salinenbetriebe erhaltenen Salzsorten und Abfälle mögen die nachstehenden auf die Saline zu Sülz in Mecklenburg bezüglichen analytischen Resultate dienen, welche Birck im Rostocker Universitätslaboratorium gefunden hat.

Die rohe Soole enthält in 100 Gewichtstheilen:

Chlornatrium	4,1995
Chlorkalium	0,0596
Chlorcalcium	0,5875
Chlormagnesium	0,3770
schwefelsaures Calcium	0,0850
kohlensaures Calcium " Eisen	0,0100
Kieselsäure	0,0004
Spuren von Bromverbindungen, schwefelsaures Strontium, organische Substanzen ꝛc.	
	5,3190

Zusammensetzung des beim Stehen an der Luft sich abscheidenden Eisenockers:

kohlensaures Calcium	4,1668
" Magnesium	0,5050
" Eisen	1,5610
kieselsaures Natrium	4,8156
" Kalium	1,2249
phosphorsaures Eisen	3,1316
schwefelsaures Calcium	0,4318
Eisenoxyd	49,2264
Kieselsäure	31,9773
organische Substanz	2,9596
	100,000

Die Soole nach der	ersten Gradirung	nach der zweiten Gr.	nach der dritten Gr.	nach der vierten Gr.	nach der fünften Gr.	nach der sechsten Gr.
Chlornatrium	5,4537	8,4782	9,5125	12,4368	15,4365	19,2355
Chlorkalium	0,0949	0,1467	0,1845	0,2192	0,2234	0,2291
Chlorcalcium	0,5590	0,6078	1,0509	1,5290	1,6698	2,0248
Chlormagnesium	0,4528	0,5505	0,7993	0,9147	1,2078	1,3209
schwefels. Calcium	0,1373	0,1907	0,2745	0,2822	0,3350	0,2516
" Strontium	—	—	—	—	—	0,0197
ges. feste Subst.	6,6977	9,9739	11,8217	15,3819	18,8720	23,0816

Procentische Zusammensetzung der Mutterlauge:

schwefelsaures Strontium	0,0185
" Calcium	0,0888
Brommagnesium	0,2164
Chlormagnesium	5,1399
Chlorcalcium	8,3262
Chlornatrium	12,1678
gesammte feste Bestandtheile	25,9526

Schlamm aus der Salzpfanne:

schwefelsaures Calcium	95,7223
" Strontium	0,4035
Chlornatrium	2,0751
Eisenoxyd	1,7991
	100,000

Dornsteine:

	vom 4. Falle	vom 5. Falle	vom 6. Falle	vom 7. Falle
Wasser	26,9196	31,3836	29,6540	31,0917
schwefelsaures Calcium	69,9766	66,7585	67,0222	66,1150
" Strontium	0,3000	0,2966	0,2727	0,3223
Chlorcalcium und Chlornatrium	2,8038	1,5613	3,0511	2,4710
	100,000	100,000	100,000	100,000

Kochsalzsorten:

	Buttersalz	feines Salz	Mittelsalz	grobes Salz
Wasser	3,4766	4,2998	6,0676	6,6157
schwefelsaures Calcium .	1,4424	1,1090	0,5875	0,7854
Chlorcalcium . . .	0,2642	0,3289	0,9890	1,0911
Chlormagnesium . .	0,1369	0,1902	0,6036	0,7552
Chlorkalium	0,8914	0,8736	0,9991	0,8876
Chlornatrium . . .	93,7885	93,1985	90,7532	89,9150
	100,000	100,000	100,000	100,000

Manche Salinen stellen ein besonderes Düngesalz dar, u. a., indem sie der Mutterlauge, nachdem das Glaubersalz ausgeschieden ist, Kalkstaub zusetzen (um das Chlormagnesium zu zersetzen) und das Gemisch eintrocknen. Ein solches Düngesalz enthält Magnesia, Chlorcalcium, Gyps, Kalk, Kochsalz, Chlorkalium. Andere in den Handel gebrachte Düngesalze sind entweder nur Abfälle der Fabrikation, einfach durch mechanische Behandlung für die Verwendung zubereitet, z. B. der Dornen- und Siedepfannen-Gyps, oder ein unreines Kochsalz führt diese Bezeichnung. Seitdem der Werth der Staßfurter Abraumsalze erkannt ist, können andere Düngesalze mit diesen wohl kaum concurriren.

§. 224. Eigenschaften des Chlornatriums. Es krystallisirt in regelmäßigen Würfeln, die sich beim Eindampfen der wässerigen Lösung in der Regel zu hohlen vierseitigen Pyramiden an einander lagern. Andere Formen des regulären Systems können durch Gegenwart gewisser, das Kochsalz in der Lösung, aus welcher es sich abscheidet, begleitender Stoffe, z. B. die oktaëdrische Form durch Harnstoff verursacht sein. Im reinen Steinsalz kommen nicht selten Partieen von einer für die Größe der Krystallstücke außerordentlichen Klarheit und Farblosigkeit vor. Dergleichen eignen sich, zu Prismen, planparallelen Platten, Linsen ꝛc. geschnitten, zu Versuchen über die optischen Eigenschaften des Kochsalzes, besonders aber für sein höchst merkwürdiges Verhalten beim Durchgang von Wärmestrahlen: es hat sich als der diathermanste von allen bis jetzt deshalb geprüften Körpern, und zugleich als derjenige erwiesen, welcher alle Wärmefarben in gleicher Weise ungehindert hindurchläßt. Beim Erhitzen des Kochsalzes giebt sich das zwischen seinen Lamellen eingeschlossene Wasser, wenn dessen Menge auch nur Bruchtheile eines Procentes ausmacht, durch mehr oder minder heftige Decrepitation zu erkennen, deren Grund einfach in dem mechanischen Effecte der durch die Hitze gesteigerten Dampftension dieses Wassers zu suchen ist. In schwacher Rothglühhitze schmilzt das Kochsalz, und beginnt dabei sich zu verflüchtigen, zumal wenn die Luft freien Zutritt hat; bei gesteigerter Hitze erweist es sich vollkommen flüchtig, steht aber in dem Grade der Flüchtigkeit dem Chlorkalium etwas nach, so daß, wenn gleiche Mengen beider Salze geglüht werden, nach einiger Zeit in dem Rückstande mehr Chlornatrium als Chlorkalium enthalten ist. Das spec. Gewicht ist = 2,15.

Neben dem gewöhnlichen wasserfreien Chlornatrium existirt eine Verbindung desselben mit 2 Molekülen Wasser, $NaCl + 2H_2O$. Dieselbe krystallisirt aus einer concentrirten Kochsalzlösung bei — 10° in großen farblosen Säulen; bei Temperaturen über — 10° und noch unter 0° geben diese Krystalle das Wasser wieder ab. Dieselbe Verbindung kann jedoch auch bei Temperaturen über 0° unter besonderen Umständen entstehen und bestehen, nämlich als mikroskopisch kleine Krystalle, unter dem Einfluß der Flächenanziehung gebildet, welche feste Körper auf eine daran adhärirende dünne Schicht einer Kochsalzlösung ausüben.

Was die Löslichkeit des Kochsalzes in Wasser betrifft, so löst sich nach Gay-Lussac 1 Theil Kochsalz bei 14° in 3,78, bei 60° in 2,7, bei 109,7° (dem Siedepunkte der concentrirten Kochsalzlösung unter gewöhnlichem Luftdrucke) in 2,48 Theilen Wasser. Danach enthalten 100 Theile einer bei 14° gesättigten Lösung 26,455, bei 60° gesättigt 27,027, bei 109,7° gesättigt 28,736 Theile Kochsalz, oder 100 Theile Wasser von 14° lösen 35,971, bei 60° 37,037, bei 109,7° 40,327 Kochsalz. Beim Erkalten einer Kochsalzlösung unter 0° scheidet sich salzfreies Eis ab, und dazu bedarf es einer um so größeren Temperaturerniedrigung, je concentrirter die Lösung ist: eine 7procentige Lösung z. B. gefriert bei — 5,25°, eine Lösung von 1,25 Procent Salzgehalt bei ungefähr — 1°, eine 2,5procentige bei ungefähr — 1,9°. Es läßt sich daher durch hinreichende Abkühlung aus Seewasser Eis abscheiden, welches nach dem Aufthauen als süßes Wasser Verwendung finden kann. Hierbei ist nur zu beachten, daß, je concentrirter die Lösung und dem entsprechend die Gefriertemperatur niedriger wird, das so dargestellte Wasser um so weniger frei von Salz wird, da die Eiskrystalle immer mehr oder weniger Salzlösung einschließen; und. sinkt die Temperatur unter — 10°, so scheiden sich aus der concentrirten Salzlösung zugleich die oben erwähnten Krystalle ab. — Die Erhöhung der obigen Siedetemperatur von Kochsalzlösungen mit Zunahme der Concentration ist aus folgenden Zahlen ersichtlich: eine 5procentige Lösung siedet bei 101°, eine 10procentige bei 103°, eine 15procentige bei 104°, eine 20procentige bei 105,5°, eine 25 procentige bei 107,5° eine 28,736procentige bei 109,7°. — Die Wärmeausdehnungsverhältnisse von Kochsalzlösungen haben besonderes Interesse mit Bezug auf das Meerwasser, und hier namentlich die Frage betreffend: ob auch bei schwachen Kochsalzlösungen ähnlich wie bei reinem Wasser die Temperatur des Dichtigkeitsmaximums noch über dem Gefrierpunkte liege? Je nachdem es der Fall ist oder nicht, müssen sich daraus wichtige Folgerungen für die Wirkung des Meeres auf die Temperatur der Erdoberfläche und nach verschiedenen anderen Seiten hin ziehen lassen: verhielte sich nämlich das Meerwasser wie reines Wasser, so würde weit früher als im entgegengesetzten Falle, und daher auch weit tiefer nach der subarktischen Zone herabgehend im Winter die Oberfläche des Meeres sich mit Eis bedecken und von da an ein schnelles Sinken der Lufttemperatur eintreten müssen. Nach Despretz liegt die Temperatur des Dichtigkeitsmaximums einer Salz-

lösung von 1,2226 Procent bei + 1,19, die Gefriertemperatur derselben aber bei — 0,71°, es würde daher das Wasser der Ostsee, welches meistens eine noch geringere Concentration hat, sich in jener Beziehung noch, wenn auch in beschränktem Grade, ähnlich dem süßen Wasser verhalten; bei einem Gehalte von 2,4155 Procent dagegen ist das Dichtigkeitsmaximum bei — 1,69°, die Gefriertemperatur bei — 1,41°, das Wasser des Weltmeeres also und aller Meeresabtheilungen, wo der Salzgehalt über 2,4 Procent beträgt hat das Maximum seiner Dichtigkeit bei einer Temperatur, welche unter der Gefriertemperatur liegt; bei einem Salzgehalte von 3,5804 Procent sind die beiden Zahlen: — 4,75 und — 2,12, bei 6,9133: resp. — 16 und — 4,3. — In absolutem Alkohol ist Kochsalz wenig löslich; in weingeist-wässerigen Gemischen erhöht sich die Löslichkeit mit dem Wassergehalte nach H. Schiff in dem Verhältniß, daß in 100 Theilen einer bei 15° gesättigten Lösung an Kochsalzmengen enthalten sind: bei reinem Wasser 26,4, in 10procentigem Weingeist 22, in 20procentigem 18,4, in 30procentigem 14,9, in 40procentigem 11,7, in 50procentigem 8,9, in 60procentigem 5,6, in 80procentigem 1,2.

Die chemischen Eigenschaften des Kochsalzes kommen sowohl im Haushalte der Natur wie bei mehreren der wichtigsten gewerblichen Processe und bei den bereits erwähnten ökonomischen Verwendungen desselben zu mannigfaltiger Geltung. Aus seinem bei der Salzsäure schon besprochenen Verhalten zu Schwefelsäure, und zugleich weil es die wohlfeilste von allen Natriumverbindungen ist, leitet sich seine Anwendung als Material zur Darstellung der Salzsäure und des schwefelsauren Natriums her. Mit Eisenoxyd geglüht setzt es sich in Natron und sich verflüchtigendes Eisenchlorid um; ist zugleich Kieselsäure zugegen, so schmilzt diese mit dem Natron zusammen.

Verbindungen des Natriums mit sauerstoffhaltigen Säuren.

§. 225. Neutrales kohlensaures Natrium, Soda, $CO_3\,Na_2$. Dasselbe kommt an verschiedenen Orten der Erde theils als besonders hier und da massenhaft auftretendes festes krystallinisches Gebilde, oder mit steinigen und erdigen Substanzen gemengt, theils als wässerige Lösung von verschiedenen Concentrationen vor, und vielfach haben wir Gelegenheit, seine fortgesetzte Neubildung aus andern Natriumverbindungen zu beobachten. Schon den Alten waren Natronfelder und Natronseen bekannt, und es wurde daraus das Material zur Gewinnung der Soda in besonderen Fabriken entnommen. Unter den Fundorten natürlicher Soda, wo dieselbe massenhaft auftritt, und welche in früherer Zeit, ehe die technische Industrie sich der künstlichen Fabrikation dieses gewerblich zu so großer Bedeutung gelangten Salzes bemächtigte, die hauptsächlichsten Bezugsquellen waren, sind besonders die Natronseen der Wüste von Theiat in Aegypten und die Sodaefflorescenzen bei Fezzan, sodann ein in ähnlicher Weise vorkommendes Lager in der Nähe von Mexico zu

nennen, ferner verschiedene Gegenden von Ungarn, u. a. die Umgegend von Szegedin in Klein-Kumanien, das Steppengebiet der Theiß und der Donau ꝛc., und endlich zahlreiche Seen und in der heißen Jahreszeit eintrocknende Sümpfe der Araxes-Ebene in Persien. Die Soda aus den ägyptischen Natronseen und von dem Lager bei Fezzan heißt Trona. Eine solche fand Remy zusammengesetzt in 100 Theilen aus: 42,29 anderthalb-kohlensaurem Natrium, 18,43 einfach-kohlensaurem Natrium, 8,16 Chlornatrium, 2,15 schwefelsaurem Natrium, 19,67 Wasser, 4,11 unlöslichen Substanzen, und geringen Mengen von kieselsaurem Natrium, kohlensaurem Calcium, kohlensaurem Magnesium, organischer Substanz und bromsaurem Natrium. Die mexicanische Soda, den Namen Urao führend, ist noch mehr als die ägyptische von wechselnder Zusammensetzung und enthält meistens weniger Kochsalz als diese, dafür aber häufig viel sandige Beimischungen. Die jährliche Ausbeute an natürlicher Soda in Ungarn, wo die natronhaltige Erde, Szek, einfach ausgelaugt, die Lauge eingedampft, getrocknet und calcinirt wird, veranschlagt man zu jährlich 15,000 Centner. Volland fand in 100 Theilen einer Debrecziner Soda 89,8 kohlensaures Natrium, 4,3 Kochsalz, 1,6 schwefelsaures Natrium, 1,5 phosphorsaures Natrium, 1,6 kieselsaures Natrium, 1,0 schwefelsaures Kalium, kohlensaure Erden, Eisenoxyd und Kieselerde. Das kohlensaure Natrium in den Seen und Sümpfen der Araxes-Ebene läßt sich, seinem Ursprunge nach, vielleicht auf die ausgedehnten, die Ebene begrenzenden Lavalager zurückführen und ist in der Regel von größeren Mengen Kochsalz und schwefelsaurem Natrium begleitet. — Unter den durch Gehalt an neutralem oder saurem kohlensaurem Natrium (begleitet von Kochsalz, schwefelsaurem Natrium, kohlensauren Erden) ausgezeichneten Quellen sind manche als heilkräftige Mineralquellen geschätzt: die Wasser aus dem Becken von Vichy enthalten, und zwar als wasserfreies neutrales Salz berechnet, 0,3 bis 0,5 Procent kohlensaures Natrium, Bilin 0,3, Fachingen 0,21, Ems 0,14, Marienbad 0,129, Karlsbad 0,118, Salzbrunn 0,11, Franzensbad 0,09, Selters 0,062. — Der chemische Proceß, wodurch das in der Natur reichlicher vorkommende kohlensaure Natrium aus muthmaßlich ursprünglich vorhanden gewesenem Kochsalz und schwefelsaurem Natrium gebildet ist und noch fortgesetzt sich bildet, ist noch nicht genügend aufgeklärt. Die speciell darauf gerichteten Versuche, um den Vorgang auf die, unter Mitwirkung kohlensäurehaltigen Wassers, vor sich gehende Zersetzung jener Salze mit dem kohlensauren Calcium zurückzuführen, lassen in ihren zweideutigen Resultaten keine befriedigende Deutung jenes Vorganges zu. Zur Erklärung der häufig beobachteten Krystall-Efflorescenzen an älterem und neuerem Mauerwerk, welche aus anderthalbfach kohlensaurem Natrium bestehen, nimmt man gewöhnlich an, daß das Kochsalz der (aus salzigem Lehm gebrannten) Mauersteine, ebenso dasjenige des zur Mörtelbereitung verwendeten Wassers und Sandes, oder auch das in der Bodenfeuchtigkeit enthaltene, welches sich im Mauerwerk capillar erhebt, mit dem Kalkhydrat des Mörtels eine einfache Umsetzung zu Chlorcalcium und Natron erfährt, und hierzu durch die Affinität der atmosphärischen Kohlensäure

zum Natron, vielleicht auch zugleich durch die obwaltenden, der Kryſtalliſation des kohlenſauren Natriums günſtigen phyſikaliſchen Bedingungen unterſtützt wird. Ein Efflorescíren von kohlenſaurem Natrium aus einem feuchten Gemenge von Kalkhydrat und Kochſalz hat man auch wirklich beobachtet, dagegen nicht aus einem feuchten Gemenge von kohlenſaurem Calcium und Kochſalz. Da nun auch aus ganz altem Mauerwerk, in welchem der Mörtel längſt nicht mehr Aetzkalk enthält, jene Auswitterungen vorkommen, ſo iſt für dieſen Fall, und für die Bildung des kohlenſauren Natriums in der Natur, noch ein anderer Erklärungsgrund aufzuſuchen. Einen ſolchen glaubt man in der Gegenwart ſaurer Erdſilicate gefunden zu haben: dieſelben erfahren nämlich mit Kochſalz eine theilweiſe Zerſetzung; das hierbei entſtehende kieſelſaure Natrium wird durch die atmoſphäriſche Kohlenſäure zu kohlenſaurem Natrium und freier Kieſelſäure, welche die Fortſetzung des Proceſſes unterſtützt. — Daß geringe Mengen von kohlenſaurem Natrium nicht ſelten auch in der Ackererde vorkommen, leitet ſich aus der zuvor beſprochenen Bildungsweiſe deſſelben und aus der Verwitterung natronhaltiger Silicate her, welche ſich unter den ſandigen Gemengtheilen des Bodens befinden.

Ueber etwaiges Vorkommen von kohlenſaurem Natrium in den Pflanzen fehlt uns jede Kenntniß. Die Pflanzenaſchen enthalten es hauptſächlich als Verbrennungsprodukt von Natriumſalzen organiſcher Säuren. Im Thierkörper dagegen ſind kleine Mengen deſſelben neben kohlenſaurem Kalium theils direct nachgewieſen, z. B. im Harn der Pflanzenfreſſer und in demjenigen der Omnivoren, wo ſein Urſprung ſich auf den Gehalt der Nahrung an pflanzenſauren Natriumverbindungen zurückführen läßt und die Gegenwart kohlenſaurer Alkalien ſich durch Aufbrauſen beim Vermiſchen mit Säuren zu erkennen giebt; theils iſt der Nachweis, wenn auch nicht durch directe Abſcheidung des kohlenſauren Natriums, ſo doch durch berechtigte Schlußfolgerungen geführt. Dies gilt namentlich vom Blute und der Lymphe: die alkaliſche Reaction des Blutſerums und das Vorhandenſein von chemiſch gebundener Kohlenſäure erklären ſich nicht ausſchließlich aus dem vorhandenen phosphorſauren Natrium, da die auf Kohlenſäure bezüglichen Abſorptionsverſuche, welche man mit dem an phosphorſauren Alkalien armen Blute der Pflanzenfreſſer vergleichungsweiſe gegen dasjenige der Fleiſchfreſſer angeſtellt hat, ein gleiches Verhalten beider Blutarten ergeben haben. Auch laſſen die Reactionen, welche das Filtrat von dem durch Vermiſchen des Blutſerums mit Alkohol gefällten Albumin giebt, die Annahme zu, daß darin ſaures kohlenſaures Natrium enthalten ſei. Aus der Menge von Kohlenſäure, welche ſich durch chemiſche Mittel aus dem Blute austreiben läßt, hat man den Gehalt des Blutes zu 0,01628 Procent, der Lymphe zu 0,056 Procent berechnet.

§. 226. Die Darſtellung des kohlenſauren Natriums iſt, da die natürliche Soda für die großartigen techniſchen Verwendungen dieſes Salzes nicht entfernt ausreicht, ein hochwichtiger Gegenſtand der techniſch-chemiſchen Induſtrie. Von ihrer ehemaligen Bedeutung zurückgetreten ſind unter den künſtlichen Sodaarten diejenigen, welche, ähnlich

der Pottasche aus Landpflanzen, aus der Asche von See- und Seestrandspflanzen gewonnen werden. Unter den aus dem Meere selbst zu diesem Zwecke entnommenen, durch Fluth und Stürme an die Küsten geworfenen Pflanzen prävaliren verschiedene Tang- (Fucus-) Arten, von Strandgewächsen kommen solche in Betracht, welche auf dem dauernd vom Meerwasser durchdrungenen Küstenboden theils wild wachsen, theils besonders cultivirt werden, und ebenso wie jene sich durch einen gewissen Gehalt an Verbindungen von Natrium mit organischen Säuren auszeichnen. Es gehören dahin die nach ihrem Vorkommen auf solchen und ähnlichen Standorten benannten Salsola- und Salicornia-Arten, ferner verschiedene Species von Chenopodium, Atriplex, Statice etc. Daß auch der von kohlensaurem Natrium durchdrungene Boden an den Natronseen und überhaupt der Fundorte natürlicher Soda ein Standort für Sodapflanzen sei, und aus letzteren eine entsprechende Asche gewonnen werden könne, ist leicht begreiflich. Der Proceß der Einäscherung der vorher an der Sonne stark getrockneten Pflanzen geschieht meistens auf sehr einfache Weise in runden Gruben von 1 Meter Tiefe und 1 bis $1\frac{1}{2}$ Meter Durchmesser; nachdem die Grube bis über die Hälfte mit der weißgebrannten und stark zusammengesinterten Asche gefüllt ist, wird diese herausgenommen, in Stücke zerbrochen und kommt ohne weitere Trennung der löslichen Theile von den unlöslichen in den Handel. Am reichsten an kohlensaurem Natrium, nämlich bis zu 30 Procent enthaltend, ist die an den spanischen Küsten aus der dort meistens besonders cultivirten Salsola Soda gewonnene Barilla, welche nach dem Ausfuhrhafen auch Alicante-Soda heißt. Das an der französischen Mittelmeerküste in der Nähe von Narbonne aus Salicornia annua dargestellte Salicor enthält 15 Procent, die aus wildwachsenden Strandpflanzen zwischen Aigues-mortes nnd Frontignan gewonnene Blanquette durchschnittlich nur 5 Procent kohlensaures Natrium. Noch niedriger ist der Procentgehalt an kohlensaurem Natrium in der Varec-Soda, welche man an den Küsten der Normandie, und des Kelp, den man in Schottland und Irland aus Fucus-Arten gewinnt. Der Werth dieser Sodaarten liegt daher hauptsächlich in ihrem Jodgehalte und in den die Natriumverbindungen begleitenden Kaliumsalzen. Außerdem ist zu erwähnen die Rochetta-Soda von Sicilien, ebenso ein gleiches Fabrikat von der ägyptischen und syrischen Mittelmeerküste, ferner von der Küste des caspischen Meeres, und endlich ein relativ gehaltvolles Produkt aus den Sodapflanzen der Araxes-Ebene.

Den ersten Antrieb zu der eigentlich chemischen Fabrikation des kohlensauren Natriums, welche es möglich gemacht hat, dasselbe dem technischen Bedarf in unbegrenzter Ausdehnung und zu niedrigem Preise zur Disposition zu stellen, gab der durch die Revolution von 1789 herbeigeführte Kriegszustand Frankreichs; die auswärtigen Bezugsquellen von Soda und Pottasche waren verstopft, und es mußte für diese Alkalien, da bei ihrer verminderten Zufuhr die Pottasche noch obendrein zur Salpeterfabrikation für Kriegszwecke in Beschlag genommen war, ein Surrogat ausfindig gemacht werden, um den Ruin der Glashütten,

Seifenfabriken und anderer für das tägliche Leben unentbehrlichen Gewerbe zu verhüten. Die Aufgabe, aus dem Kochsalz, als der am unbeschränktesten zur Disposition stehenden Natriumverbindung, kohlensaures Natrium zu erzielen, konnte nur auf dem Umwege der vorherigen Darstellung von schwefelsaurem Natrium aus demselben mittelst Schwefelsäure gelöst werden. Es handelte sich also zunächst um ein zweckentsprechendes Verfahren der Zersetzung von schwefelsaurem Natrium, und wurde von der zur Prüfung der Vorschläge eingesetzten Commission die von Leblanc angegebene Zersetzung dieses Salzes durch Glühen mit Kohle und Kalk als das einzig praktisch brauchbare, die Aufgabe in jeder Beziehung lösende Verfahren erkannt. Das ganze Verfahren besteht in Folgendem: durch Behandlung des Kochsalzes mit Schwefelsäure wird dieses in schwefelsaures Natrium übergeführt, wobei als Nebenprodukt Salzsäure gewonnen wird. Das schwefelsaure Natrium wird darauf mit seinem gleichen Gewichte Kalk (kohlensaures Calcium) und etwas mehr als dem halben Gewichte zerkleinerter Kohle innig gemengt und einer ziemlich starken Hitze ausgesetzt, wobei sich die Masse unter Entwickelung von Kohlensäure und Kohlenoxyd in kohlensaures Natrium, Schwefelcalcium und Calciumoxysulfid umsetzt. Das erhaltene Schmelzprodukt bildet eine zusammengesinterte harte bleigraue blasige Masse. Dieselbe wird zum Zwecke der Abscheidung des kohlensauren Natriums zerkleinert, in besonderen die vollständige Erschöpfung mit der geringsten Menge Wasser ermöglichenden Apparaten ausgelaugt, die Rohlauge abgeklärt, darauf, je nachdem eine reine (hochgradige) oder minder reine Soda erzielt werden soll, in eisernen Pfannen oder auf der Sohle eines besonders dazu dienenden Flammenofens eingedampft. Die im Handel vorkommenden Fabrikate unterscheiden sich sowohl in der Reinheit, wie namentlich in dem Wassergehalte, welcher der sogenannten calcinirten Soda entweder ganz fehlt oder sich auf wenige Procente beschränkt, während die krystallisirte Soda nahe an 63 Procent Wasser enthält. Durch Auflösen und Umkrystallisiren kann aus der rohen Soda ein ziemlich reines kohlensaures Natrium gewonnen werden.

Außer dem angeführten Verfahren zur Darstellung der Soda sind noch verschiedene andere in Anwendung gekommen, auf die wir uns hier aber nicht näher einlassen können. Es sei nur noch erwähnt, daß in neuester Zeit Hargreave ein Verfahren aufgefunden hat, welches die Fabrikation der Schwefelsäure überflüssig macht, indem das schwefelsaure Natrium durch directe Einwirkung von schwefliger Säure und atmosphärischer Luft auf Chlornatrium gewonnen wird.

§. 227. Die Eigenschaften des kohlensauren Natriums. In seinem allgemeinen chemischen Charakter steht es dem kohlensauren Kalium nahe, zeigt die alkalischen Eigenschaften desselben in etwas milderem Grade, und ist daher zu denselben Verwendungen geeignet; in seinem äußeren Verhalten aber, besonders soweit sich dieses von den Beziehungen zum Wasser herleitet, treten Verschiedenheiten hervor. Das wasserfreie Salz ist weiß, von 2,466 spec. Gewicht, schmilzt in der Glühhitze zu einer farblosen, beim Erkalten strahlig krystallinisch er-

ſtarrenden Flüſſigkeit. Die Schmelztemperatur liegt etwas niedriger als diejenige des kohlenſauren Kaliums. Gleich dieſem verflüchtigt es ſich bei geſteigerter Hitze, und verliert dabei etwas Kohlenſäure, beſonders wenn zugleich Waſſerdämpfe darauf wirken, welche es zu Natronhydrat und freier Kohlenſäure umſetzen. Auch verhält es ſich bei Weißglühhitze ähnlich wie kohlenſaures Kalium gegen Kohle, worauf ja, indem es zu Kohlenoxyd und Natrium wird, die Darſtellung des letzteren beruht; ebenſo gegen Phosphor, deſſen Dampf ſchon bei ſchwacher Glühhitze aus der Kohlenſäure Kohle abſcheidet und phosphorſaures Natrium bildet. Der Umſtand, daß ein Gemiſch von kohlenſaurem Kalium und kohlenſaurem Natrium leichter ſchmilzt als jedes dieſer Salze für ſich allein, und daß bei dieſer Temperatur unter Freiwerdung von Kohlenſäure baſiſche, durch wäſſerige Säuren leicht zerſetzbare Verbindungen von Kieſelſäure, reſp. Thonerde mit Kali und Natron entſtehen, macht es möglich, ſchon mit ſchwachen Erhitzungsmitteln durch ein ſolches Gemiſch Silicate aufzuſchließen, d. h. für die Analyſe zugänglich zu machen.

Mit Waſſer befeuchtet erwärmt ſich das waſſerfreie kohlenſaure Natrium. Aus der Luft zieht es Waſſer an, zerfließt dabei aber nicht wie das kohlenſaure Kalium. Das gewöhnliche kryſtalliſirte kohlenſaure Natrium enthält 10 Moleküle Kryſtallwaſſer und bildet ſich bei gewöhnlicher Temperatur. Die Kryſtalle ſchmelzen bei 50° in ihrem Kryſtallwaſſer zu einer klaren Flüſſigkeit, aus welcher ſich bei fortgeſetztem Erhitzen ein Salz von der Formel $CO_3 Na_2 + H_2 O$ abſcheidet. Bei einer Temperatur von 30 bis 50° bilden ſich in der Löſung rhombiſche Kryſtalle mit 7 Molekülen Waſſer. Schon bei gewöhnlicher Temperatur verliert das kryſtalliſirte kohlenſaure Natrium an der Luft unter der Erſcheinung des Verwitterus bis zur Hälfte, bei 38° neun Zehntel des Kryſtallwaſſers; bei Temperaturen unter 10° dagegen, und in reiner Luft, deren Dunſtſättigungspunkt nur wenige Grade niedriger liegt, z. B. bei Aufbewahrung des Salzes in Kellerräumen, findet keine Verwitterung ſtatt, vielmehr nimmt entwäſſertes Salz, ohne dabei feucht zu werden oder wohl gar zu zerfließen, unter dieſen Umſtänden allmälig ſo viel Waſſerdampf aus der Luft auf, daß es der Zuſammenſetzung des kryſtalliſirten Salzes nahe kommt. In Waſſer löſt es ſich leicht, am reichlichſten bei der Temperatur von 38°. 100 Theile Waſſer löſen bei 0° 7 Th. bei 15° 16 Th., bei 38° 51 Th. und beim Siedepunkt (104°) 45 Th. waſſerfreies Salz.

Ueber das Verhältniß des ſpec. Gewichts wäſſeriger Sodalöſungen zum Gehalte an waſſerfreiem kohlenſaurem Natrium giebt Tünnermann folgende für die Temperatur von 15° gültige Tabelle:

Spec. Gew.	Procente wasserfreies kohlens. Natr.	Spec. Gew.	Procente wasserfreies kohlens. Natr.	Spec. Gew.	Procente wasserfreies kohlens. Natr.
1,1816	14,880	1,1167	10,044	1,0578	5,208
1,1748	14,508	1,1120	9,672	1,0537	4,836
1,1698	14,136	1,1074	9,300	1,0494	4,464
1,1648	13,764	1,1028	8,928	1,0452	4,092
1,1598	13,392	1,0982	8,556	1,0410	3,720
1,1549	13,020	1,0937	8,184	1,0368	3,384
1,1500	12,648	1,0892	7,812	1,0327	2,976
1,1452	12,276	1,0847	7,440	1,0286	2,504
1,1404	11,904	1,0802	6,768	1,0245	2,232
1,1356	11,532	1,0757	6,396	1,0204	1,850
1,1308	11,160	1,0713	6,324	1,0163	1,488
1,1261	10,788	1,0669	5,972	1,0121	1,116
1,1214	10,416	1,0625	5,580	1,0081	0,744

Die Prüfung der Sodaarten wird sich vorzugsweise auf den Procentgehalt an wasserfreiem kohlensaurem Natrium, für manche Verwendungszwecke aber auch daneben auf die Gegenwart verunreinigender Beimengungen zu beziehen haben. Ist Aetznatron zugegen, so wird dafür meistens die ihm äquivalente Menge von kohlensaurem Natrium in Rechnung gestellt, ebenso für etwa vorhandenes anderthalbfach kohlensaures Natrium.

Kohlensaures Kalium-Natrium, $CO\begin{cases}OK\\ONa\end{cases} + 6\ H_2O$, krystallisirt beim Eindampfen der gemischten Lösungen beider Salze, und bildet sich außerdem aus der Mutterlauge von der Bereitung des Kalisalpeters durch Umsetzung von Natronsalpeter mit Pottasche. Es verwittert an trockner Luft und schmilzt leichter als jedes der beiden Salze für sich.

Das anderthalbfach kohlensaure Natrium, $CO_3Na_2 + 2(CO_3HNa) + 2\ H_2O$, ist ein Hauptbestandtheil natürlicher Sodaarten, namentlich der Trona- und Urao-Soda, auch der sodahaltigen Efflorescenzen feuchter Mauern. Dieselbe Verbindung entsteht aus saurem kohlensaurem Natrium, wenn die Lösung desselben rasch eingekocht und abgekühlt wird, oder wenn man ein wässeriges Gemisch gleicher Aequivalente des neutralen und sauren Salzes zusammen eintrocknet. Es ist farblos oder durchscheinend, von 2,112 spec. Gewicht, steht in der Löslichkeit zwischen dem neutralen und sauren Salze, verliert durch mehrstündiges Erhitzen der wässerigen Lösung, ebenso wie durch Glühen, so viel Kohlensäure, daß das neutrale Salz zurückbleibt; läßt man die Lösung im Vacuum über Schwefelsäure verdunsten, so bekommt man ein Krystallgemenge des neutralen und des sauren Salzes.

Das saure kohlensaure Natrium (doppelt kohlensaures Natron), CO_3HNa, darf als Bestandtheil der natürlichen Sodawässer, welche freie Kohlensäure gelöst enthalten, auch der thierischen Flüssigkeiten, in

denen kohlensaures Natrium und freie Kohlensäure enthalten sind, angenommen werden. Seine Darstellung geschieht nach denselben Principien, wie diejenige des entsprechenden Kaliumsalzes; sie ist wegen der häufigen Anwendung des Salzes zu mancherlei praktischen und namentlich auch zu diätetischen Zwecken (in letzterer Beziehung darf nur an das unter dem Namen Bullrich'sches Salz populär gewordene Präparat erinnert werden) ein nicht untergeordneter Gegenstand der chemischen Technik. Für experimentell-chemische Zwecke hat das saure kohlensaure Natrium neben den auf seinem Gehalte an 2 Aequ. Kohlensäure beruhenden Verwendungen noch die besondere Bedeutung eines Materials der Darstellung von reinem neutralem Salze, da, indem es aus letzterem entsteht, dessen verunreinigende Beimengungen entweder in der Mutterlauge bleiben, oder aus dem fertigen sauren Salze durch Behandlung mit wenig kaltem Wasser sich auswaschen lassen. — Es krystallisirt in geschobenen vierseitigen Tafeln, die Krystalle sind jedoch in dem gewöhnlichen käuflichen Präparate so klein, daß die Masse mehr als ein feines Pulver erscheint. An trockner Luft halten sie sich unverändert, an feuchter Luft dagegen verlieren sie allmälig Kohlensäure, bis sie in anderthalbfach kohlensaures Salz verwandelt sind; mit wenig Wasser übergossen verlieren sie noch schneller Kohlensäure, und es bleibt zuletzt nur neutrales Salz. Die eigentliche wässerige Lösung des Salzes (mehr als 13 Theile Wasser enthaltend) ist selbst bei dauernder Einwirkung der Luft, wenn nur das verdunstende Wasser immer wieder ersetzt wird, beständig; im Vacuum über Schwefelsäure aber entwickelt sie fortgesetzt Kohlensäure. Diese Zersetzung erleidet das saure kohlensaure Natrium auch beim Erhitzen der wässerigen Lösung; wird dasselbe längere Zeit fortgesetzt, so findet man nachher nur noch neutrales Salz gelöst. Das trockene Salz verliert schon bei mäßigem Erhitzen Wasser und Kohlensäure, beschleunigt bei höherer Temperatur. Von kaltem Wasser gebraucht es 13 Gewichtstheile zu seiner Auflösung. Im alkalischen Geschmack und in der Wirkung auf Pflanzenfarben steht das saure kohlensaure Natrium dem neutralen Salze weit nach.

§. 228. Salpetersaures Natrium (Chilisalpeter, Natronsalpeter), $NO_3 Na$. Die für die Landwirthschaft hochwichtigen Beziehungen, welche sich aus dem Vorkommen salpetersaurer Salze und aus ihrer Bedeutung als Pflanzennahrungsstoffe herleiten, sind größtentheils schon beim Stickstoff, bei der Salpetersäure und beim salpetersauren Kalium erörtert, oder ergeben sich in ihrer besonderen Anwendung auf das salpetersaure Natrium aus dem dort Gesagten von selbst. Es ist daher hier nur noch das jenes Salz speciell Angehende hinzuzufügen. In Chili und nahe an dessen Grenze in dem unfruchtbaren peruanischen Districte Atacama, unfern des Hafens Iquique, finden sich in einer Längserstreckung von vielen Meilen, und in wechselnder meistens 2 bis 3 Fuß betragender Mächtigkeit, von Thon bedeckte vielfach zu Tage kommende Lager eines Salzes, welches durch Umkrystallisiren unvollkommen gereinigt, als roher Chilisalpeter über Lima nach Europa gebracht wird. Vermöge der leichten Gewinnung und des dadurch bedingten niedrigeren Preises im Vergleich mit andern salpetersauren Salzen

bildet der Chilisalpeter das Hauptmaterial für die Fabrikation der Salpetersäure und für alle verwandten technischen Verwendungen, denen er direct oder mittelst des aus ihm erst dargestellten Kalisalpeters dient. Als Düngemittel kann er unter Umständen vorzügliche Erfolge herbeiführen, wenn es darauf ankommt, den Vegetationsproceß durch Zufuhr leicht assimilirbarer Stickstoffverbindungen zu beleben und zu unterstützen.

Die Behandlung, welche die in den Salpeterlagern Chilis und Perus enthaltene Masse erfährt, um Handelswaare zu werden, besteht einfach darin, daß man sie mit kochendem Wasser auszieht, die Lauge durch Eindampfen in Pfannen auf den gehörigen Concentrationsgrad bringt und nach gehöriger Abklärung in Bohlenkästen der Krystallisation überläßt; die ausgeschiedenen von der Gegenwart organischer Substanzen bräunlich gelb gefärbten Krystalle werden, nachdem die Mutterlauge davon abgelassen, an der Sonne getrocknet. Zu landwirthschaftlicher Verwendung bedarf dieser rohe Chilisalpeter keiner weiteren Reinigung, eine solche wird jedoch häufig selbst zu diesem Zwecke noch besonders vorgenommen, da sie, sofern sie sich auf einfaches Umkrystallisiren beschränkt, sich mit wenig Kosten ausführen läßt. Der Gehalt des im Handel vorkommenden Chilisalpeters an salpetersaurem Natrium ist an 90 bis 99 Procent, und außerdem findet sich mehr durch Kochsalz verfälschte Waare, so daß der Consument immer Ursache hat, eine genaue Werthbestimmung vorzunehmen. Die den verminderten Procentgehalt an salpetersaurem Natrium im Chilisalpeter bedingenden Begleiter des Hauptbestandtheils sind: Kochsalz (2 Procent und darüber betragend), schwefelsaures Natrium, schwefelsaures Kalium, salpetersaures Kalium, salpetersaures Magnesium, Spuren von salpetersaurem Calcium, und endlich mehr oder weniger Wasser, welches durch die Hygroscopicität des salpetersauren Natriums meistens erst während der Versendung und Aufbewahrung aus der Luft angezogen ist. Unter den beim Umkrystallisiren in die Mutterlauge übergehenden Salzen ist besonders ein leicht nachweisbarer Gehalt an Jodnatrium und jodsaurem Natrium bemerkenswerth. Reichardt fand in 100 Theilen einer solchen Mutterlauge, deren spec. Gewicht 1,386 betrug: 23,3 salpetersaures Natrium, 8,6 Chlornatrium, 2,2 schwefelsaures Magnesium, 1,1 Chlormagnesium, 0,44 jodsaures Natrium und 63,3 Wasser. Besprengt man den pulverisirten Chilisalpeter mit etwas Salpetersäure und erwärmt ihn damit einige Zeit, so bewirkt man eine vollständige Zersetzung der Chloride und erhält durch Umkrystallisiren ein fast vollkommen reines Salz.

Der Chilisalpeter krystallisirt hexagonal, gewöhnlich in Rhomboëdern, welche sich der Würfelform sehr nähern. Spec. Gewicht = 2,23. An gewöhnlicher Luft wird er durch Wasseranziehung feucht; in mit Wasserdampf gesättigter Luft zerfließt er vollständig. Im Wasser löst er sich schnell und unter starker Wärmebindung; 1 Theil Salz braucht bei 0° 1,25 Theile Wasser zu seiner Auflösung, bei 18,5° 1,14 Theile; bei — 6° löst sich 1 Th. in 1,58, bei 119° in 0,46 Theilen Wasser; das spec. Gewicht der bei 18,75° gesättigten Lösung ist = 1,377; die Siedetemperatur der concentrirten Lösung liegt bei 122°, das fortgesetzte Kochen

einer solchen Lösung giebt daher ein Mittel, die genannte Temperatur dauernd einzuhalten. Von 93procentigem Weingeist gebraucht das salpetersaure Natrium bei 19 bis 20° 108, von 62procentigem 13,5 Theile zu seiner Auflösung. Bei 313° schmilzt das salpetersaure Natrium zu einer klaren Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer weißen, harten, strahlig krystallinischen Masse erstarrt. Beim Glühen verhält es sich ähnlich wie Kalisalpeter: es entwickelt sich daraus unter Bildung von salpetrigsaurem Natrium zuerst Sauerstoffgas, dann zugleich Stickstoff, gemengt mit etwas Untersalpetersäuredampf.

§. 229. Schwefelsaures Natrium, neutrales (Glaubersalz), $SO_4 Na_2 + 10 H_2 O$. Es gehört, wie schon nach seinen Bestandtheilen sich vermuthen läßt, zu den, besonders in wässeriger Lösung, häufig in der Natur vorkommenden Salzen. In fester Form findet es sich in Spanien unter dem Namen Thenardit, in Verbindung mit schwefelsaurem Calcium als Glauberit. Wasserhaltig, theils nadelförmige und spießige Krystalle, theils tropfsteinartige Massen, krustenartigen oder mehlartigen Ueberzug bildend, tritt es eingesprengt in Gyps- und Mergelarten der verschiedenen Steinsalzlagerstätten, auch aus solchen Gesteinen, desgleichen aus Lava auswitternd auf, ferner als Efflorescenz in salzigen Steppen und in der Nähe salziger Seen, überhaupt unter ähnlichen Verhältnissen wie die natürliche Soda und in Begleitung derselben. In wässeriger Lösung ist das Glaubersalz neben Kochsalz und schwefelsaurem Magnesium ein häufiger Bestandtheil von Salzseen, z. B. denen des Kaukasus, Ungarns, Aegyptens, und in Mineralwässern, so namentlich denen von Karlsbad, Püllna, Eger, Saidschütz, Bilin u. a. Enthält ein salinisches Wasser, z. B. das Meerwasser, oder ein Soolwasser, Kochsalz neben schwefelsaurem Magnesium, so ordnen sich beim Eintreten der Bedingungen der geringeren Löslichkeit des schwefelsauren Natriums die Bestandtheile so um, daß letzteres sich abscheidet und Chlormagnesium gelöst bleibt; dies findet z. B. statt, wenn man die Meerwasser- oder Soolmutterlauge der Winterkälte aussetzt, da das Glaubersalz bei 0° über 8 Gewichtstheile Wasser zu seiner Auflösung verlangt. Auch aus einer gemischten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul und Kochsalz krystallisirt in der Winterkälte schwefelsaures Natrium. — Das Vorkommen des schwefelsauren Natriums im lebenden Körper betreffend darf auf das bei der Schwefelsäure und dem schwefelsauren Kalium darüber Gesagte Bezug genommen werden.

Die Darstellung des schwefelsauren Natriums, deren Bedeutung als Ausgangspunkt für die künstliche Sodafabrikation an dem betreffenden Orte schon hervorgehoben ist, knüpft sich zum Theil an die technischen Processe, bei denen es als Nebenprodukt gewonnen wird, wie bei der Darstellung von Salzsäure und Salpetersäure aus Kochsalz resp. Natronsalpeter mittelst Schwefelsäure, des Salmiaks aus schwefelsaurem Ammonium und Kochsalz, bei der Glasfabrikation als Bestandtheil der von glaubersalzhaltiger Soda herrührenden Glasgalle, und besonders bei der Gewinnung des Kochsalzes, dessen Mutterlaugen- und Pfannensteinabfall von manchen Salinen große Mengen Glaubersalz liefert: der aus

einem Gemenge von Kochsalz und der wasserfreien Verbindung von schwefelsaurem Natrium und schwefelsaurem Calcium bestehende Pfannenstein giebt, mit Wasser ausgelaugt, welches das Doppelsalz zersetzt, eine glaubersalzhaltige Lösung, indem der Gyps ungelöst bleibt; aus der gesättigten Lösung läßt man, ebenso wie aus der Mutterlauge, in der Winterkälte das Glaubersalz herauskrystallisiren; die nicht gesättigten Auszüge aus dem Pfannenstein werden zur Extraction neuen Pfannensteins verwendet, die von den Pfannensteinauszügen übrig bleibenden Laugen durch Eindampfen wieder auf Kochsalz, Pfannenstein und Mutterlauge verarbeitet, und letztere beide je neuen in Arbeit genommenen Portionen zugesetzt. — Die mit den großen Sodafabriken verbundene Darstellung des schwefelsauren Natriums aus Kochsalz und Schwefelsäure erweist sich meistens nur rentabel durch Verbindung mit der Fabrikation der dazu nöthigen Schwefelsäure, da die rohe oder nur durch Eindampfen in Bleipfannen concentrirte Kammersäure (von 50 bis 60° B.) dazu verwendbar ist. Der Proceß der Zersetzung des Kochsalzes geschieht in besonders dazu construirten Flammenöfen mit einer vorderen von der Flamme direct getroffenen Abtheilung, und einer hinteren von der Ofenhitze nur mäßig erwärmten; in letzterer befindet sich die bleierne oder eiserne Pfanne, welche zur ersten Aufnahme des Kochsalzes und der Schwefelsäure dient; die von hier entweichenden Salzsäuredämpfe werden durch ein Rohr in Vorlagen mit Wasser geleitet und verdichtet; ist der größte Theil des Kochsalzes zersetzt, so kommt der Inhalt der Pfanne in die vordere Abtheilung, wo bei der vollen Hitze der Feuergase die Zersetzung sich vollendet; die mit den Feuergasen entweichenden Säuredämpfe gehen, ehe sie in den Schornstein gelangen, durch besondere unter dem Ofen hinführende Kanäle, welche an beiden Seiten mit einer Reihe von zur Condensation der Salzsäure bestimmten Vorlagen in Verbindung stehen. Eine andere Art von Ofeneinrichtung, welche continuirlichen Betrieb und eine tägliche Verarbeitung von 36 Centnern Kochsalz gestattet, wobei aber alle Salzsäure, gemischt mit den Ofengasen, entweichen muß, ist mit einem 30 bis 40 Fuß hohen Thurme verbunden, welcher mit großen Coaksstücken gefüllt und durch eine in der Mitte vom Boden bis einige Fuß unter der obern Deckplatte gehende Scheidewand in 2 Abtheilungen getheilt ist; die Feuergase gehen, während fortwährend Wasser über die Coaksstücken rieselt, in den Thurmschacht, auf der einen Seite aufwärts, also dem Wasser entgegen, auf der andern Seite steigen sie abwärts und gelangen von hier durch einen Kanal in den hohen Ableitungsschornstein; das durch den Coaksthurm geflossene mit Salzsäure geschwängerte Wasser sammelt sich in einem unterirdischen Behälter. Das bei dem Betriebe des einen und des andern Ofens unvermeidliche Uncondensirtbleiben von mindestens ein Drittel der entwickelten Salzsäure, und die nachtheiligen Wirkungen, welche diese in großem Umkreise auf die Vegetation verbreitet, gegenüber dem sich immer mehr steigernden Werthe der wässerigen Salzsäure, hat zur Construction von Muffelöfen geführt, bei denen das Kochsalz-Schwefelsäuregemisch gar nicht mit den Feuergasen in Berührung kommt, und bis zu 92 Procent sämmtlicher

Salzsäure in einem System von mit Wasser gefüllten Vorlagen (sogen. Bombonnes) condensirt wird. Die hierbei gewonnene Salzsäure wird meistens zur Chlorkalkfabrikation benutzt.

Eigenschaften. Wasserfrei, in durchscheinenden Rhombenoktaëdern des 2 und 2gliedrigen Systems, scheidet sich das schwefelsaure Natrium aus der wässerigen Lösung ab, wenn die Temperatur über 40° beträgt. In Folge der Anziehung von Feuchtigkeit beschlagen die Krystalle an der Luft mit einem weißen Ueberzuge. Bei starker Rothglühhitze schmilzt das Salz zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten blättrig krystallinisch erstarrt. — Die großen durchscheinenden Krystalle des gewöhnlichen Glaubersalzes mit 10 Mol. Wasser bilden sich bei niederer Temperatur in der wässerigen Lösung; sie gehören dem 1 und 2gliedrigen System an, verwittern bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft, in Folge der Abdunstung des Krystallwassers, und verlieren dasselbe vollständig, wenn die Dunstsättigungstemperatur unter 10° liegt; in feuchter Luft verwittern sie entweder gar nicht oder unvollständig; aus mit Wasserdampf gesättigter Luft nimmt sogar das verwitterte Salz, indem es zu dem mehrfachen Volumen aufschwillt, alle 10 Atome Krystallwasser und außerdem etwas hygroscopisches Wasser auf. Bei ungefähr 35° schmilzt das Glaubersalz in seinem Krystallwasser; dabei scheidet sich theilweise ein minder wasserhaltiges Salz ab; bei 81,2° ist das ausgeschiedene Salz wasserfrei. Die Löslichkeit des Glaubersalzes in Wasser steigert sich mit Erhöhung der Temperatur bis sie bei 33° am größten ist, über diese Temperatur hinaus vermindert sie sich wieder etwas: 1 Th. des 10 Mol. Wasser haltenden Salzes erfordert bei 0° 8,22, bei 18° 2,08, bei 25° 1 Th., bei 33° nur 0,31 Wasser zur Auflösung, bei 50,4° aber schon wieder 0,38, bei 100° 0,41 Theile. Die wässerige Lösung schmeckt bitterlich salzig, dabei kühlend; sie reagirt gegen Lackmus- und Curcumafarbstoff neutral, gegen Fernambuk dagegen alkalisch. — Das Glaubersalz bildet bei Abschluß der Luft und bei langsamem Erkalten leicht übersättigte Lösungen, aus denen sich Krystalle mit 7 Molekülen Wasser abscheiden.

§. 230. Saures schwefelsaures Natrium, SO_4HNa, scheidet sich in großen farblosen Krystallen ab aus einer in der Wärme verdampfenden Lösung gleicher Aequivalente des neutralen Salzes und Schwefelsäure; bei gewöhnlicher Temperatur bilden sich Krystalle mit 1 Mol. Wasser. Das Salz schmilzt über 315° erhitzt und erleidet bei stärkerem Erhitzen eine ähnliche Zersetzung wie das entsprechende Kaliumsalz. Von Wasser wird es leichter als das Kaliumsalz in neutrales Salz und wässerige Schwefelsäure zersetzt; dieselbe Zersetzung wird durch Weingeist bewirkt. In trockner Luft halten sich die Krystalle unverändert, in feuchter Luft zerfließen sie langsam. Da die Temperatur, bei welcher das saure schwefelsaure Natrium Schwefelsäure abgiebt, ziemlich hoch liegt, so kann das Salz ähnlich wie saures schwefelsaures Kalium benutzt werden, um durch Zusammenschmelzen mit manchen durch wässerige Säuren schwer zersetzbaren Silicaten diese aufzuschließen.

§. 231. Schwefligsaures Natrium. Wird in eine Lösung

von kohlensaurem Natrium so lange Schwefligsäuregas geleitet, als sie dasselbe absorbirt, so bildet sich unter Entweichen der Kohlensäure saures schwefligsaures Natrium; dasselbe scheidet sich auch aus einer warm mit schwefliger Säure übersättigten Sodalösung beim Erkalten krystallisirt und nach der Formel $SO_3 H Na$ zusammengesetzt ab; es riecht nach schwefliger Säure, reagirt sauer, schmeckt schrumpfend, verliert an der Luft schweflige Säure und der Rückstand verwandelt sich durch Oxydation in schwefelsaures Salz; es muß daher vor Luftzutritt geschützt aufbewahrt werden. Vermischt man eine erwärmte Lösung dieses sauren Salzes mit so viel kohlensaurem Natrium, als zur Bereitung jener Lösung verwendet war, so krystallisirt beim Erkalten neutrales schwefligsaures Natrium, $SO_3 Na_2 + 7 H_2 O$; dasselbe ist leicht in Wasser löslich; die Lösung reagirt alkalisch, scheidet beim Erhitzen ein wasserärmeres Salz ab. Beim Erhitzen auf 150° verlieren die Krystalle alles Wasser ohne zu schmelzen; in höherer Temperatur wird das Salz zu einem gelbrothen geschmolzenen Gemisch von Schwefelnatrium und schwefelsaurem Natrium.

Das unterschwefligsaure Natrium verdient hier noch besonders erwähnt zu werden, da es in der Photographie, und als sogenanntes Antichlor zur Unschädlichmachung des bei der Chlorbleiche in den Zeugen zurückgebliebenen Chlor- (Unterchlorigsäure-) Restes ausgedehnte Anwendung findet. Die Zusammensetzung des gewöhnlichen krystallisirten Salzes wird durch die Formel $S_2 O_3 Na_2 + 5 H_2 O$ ausgedrückt; aus der heißen wässerigen Lösung krystallisirt es ohne Krystallwasser. Es bildet sich bei verschiedenen Processen und kann u. a. als Nebenprodukt bei der Sodafabrikation auftreten. Die Darstellung geschieht am besten in der Weise, daß man durch Natronlauge, welche in der Siedhitze mit Schwefel gesättigt ist, Schwefligsäuregas leitet, bis eine filtrirte Probe nur noch blaßgelb gefärbt ist; das Filtrat wird dann schnell bis zur Syrupsconsistenz eingedampft, die Flüssigkeit mit der Hälfte ihres Volums Weingeist geschüttelt; das Gemisch scheidet sich beim Stehen in eine obere gelbliche, weingeistige Schicht, welche Schwefelnatrium gelöst enthält, und eine untere farblose, wässerige, aus welcher das gebildete unterschwefligsaure Natrium in großen 2 und 2gliedrigen Krystallen anschießt. Das Salz ist farb- und geruchlos, luftbeständig, schmeckt kühlend mit bitterem schwach alkalischem und schwefligem Nachgeschmack; es ist leicht in Wasser, nicht in Weingeist löslich; die wässerige Lösung reagirt neutral, zersetzt sich in luftdichten Gefäßen aufbewahrt allmälig in Schwefel- und schwefligsaures Natrium, bei Luftzutritt bildet sich unter Schwefelabsatz schwefelsaures Natrium. Die Benutzung dieses Salzes in der Photographie gründet sich auf die Eigenschaft seiner Lösung, Jodsilber und ähnliche Verbindungen aufzulösen; die Chlorsilberlösung dient zum Versilbern von Kupfer und Messing.

§. 232. Phosphorsaures Natrium. Verbindungen von Phosphorsäure mit Natrium könnten wohl unter gewissen Umständen in der unorganischen Natur sich bilden, ein besonderes Vorkommen derselben in der Mineralwelt ist jedoch bis jetzt nicht beobachtet. Daß sie im thierischen Dünger enthalten sind und durch denselben in den Boden

kommen, ergiebt sich aus dem Folgenden. Die relativ geringen Mengen von Natriumverbindungen in den Pflanzen und die hervortretenden Beziehungen der Phosphorsäure zum Kali in allen phosphorsäurereicheren Pflanzentheilen lassen vermuthen, daß phosphorsaures Natrium als solches an den chemischen Vorgängen in der Pflanze nicht betheiligt sei; es wird daher auch bei der Berechnung der analytischen Resultate von der Untersuchung der Pflanzenaschen das Natrium gewöhnlich dem vorhandenen Chlor zugetheilt oder an eine andere Säure gebunden angenommen. Im Thierkörper dagegen spielt das phosphorsaure Natrium, zu dessen Bildung andere phosphorsaure Salze der Nahrung und Kochsalz das Material abgeben, eine nicht unwichtige Rolle. Selbstverständlich kann hier wie bei allen natürlichen phosphorsauren Salzen nur von Natriumverbindungen der gewöhnlichen Phosphorsäure die Rede sein, und in der Regel wird man das Vorhandensein des einfach-sauren und des zweifach-sauren Salzes anzunehmen haben (letzteres besonders in den sauer reagirenden Flüssigkeiten des thierischen Körpers). Im Uebrigen verweise ich auf das beim phosphorsauren Kalium, besonders über den Unterschied in der Vertheilung dieser beiderlei phosphorsauren Alkalien Gesagte, und erinnere außerdem an die wahrscheinliche Mitwirkung der sauren phosphorsauren Alkalien für die saure Beschaffenheit der betreffenden thierischen Flüssigkeiten, ferner an die umgekehrte Bedeutung der neutralen phosphorsauren Alkalien, und die daraus sich herleitende Betheiligung derselben an der Kohlensäurebindung im Blute, also an dem vitalen Gasaustausche, wobei nach Liebig's Auffassung die phosphorsauren und kohlensauren Alkalien sich gegenseitig vertreten können. Als Beispiele des Mengenverhältnisses von Phosphorsäure und Natrium in mehreren Theilen des Thierkörpers führe ich an, daß man in 100 Theilen Blutasche verschiedener Thiere 5 bis 12 Procent Phosphorsäure und 6 bis 13 Procent Natron neben ungefähr ebenso viel Kali gefunden hat; ferner in 100 Theilen der löslichen Salze von Pferdefleisch 11,1 phosphorsaures Natrium gegen 83,27 phosphorsaures Kalium; Eigelb annähernd gleiche Theile beider Salze, nämlich von jedem ungefähr 25 Procent; Rindsgalle 14,51 phosphorsaures Natrium gegen 6,78 phosphorsaures Kalium. Da der Urin der Pflanzenfresser überhaupt keine Phosphorsäure enthält, so kann von einem Gehalte desselben an phosphorsaurem Natrium nicht die Rede sein. In Kothasche von Pferden waren 7,92 Phosphorsäure, nur 0,61 Natron und 9,33 Kali, im Kuhkothe 17 Phosphorsäure, 6,3 Natron und 17,15 Kali.

Der bekannteste Repräsentant der verschiedenen Verbindungsformen des phosphorsauren Natriums ist das einfach-saure phosphorsaure Natrium, $PO_4HNa_2 + 12H_2O$ (gewöhnliches phosphorsaures Natron). Man erhält es, indem man zu kochender wässeriger Phosphorsäure kohlensaures Natrium bis zur alkalischen Reaction zusetzt, die klar filtrirte Flüssigkeit bis zum gehörigen Concentrationsgrade eindampft und zur Krystallisation kalt hinstellt. Im Großen stellt man es aus Knochenasche dar. Die Krystalle sind schief rhombische Säulen; sie verwittern durch Wasserverlust an der Luft, schmelzen in gelinder Wärme und geben

bis ungefähr 300° erhitzt alles Krystallwasser ab; bei noch mehr gesteigerter Hitze geben sie auch das basische Wasser ab, und das Salz verwandelt sich in pyrophosphorsaures Natrium, welches in der Glühhitze schmilzt, darauf beim Erkalten eine Zeit lang syrupförmig bleibt und zuletzt zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrt. Das einfachsaure phosphorsaure Natrium löst sich in 4 Theilen kaltem, 2 Theilen heißem Wasser; die Lösung schmeckt mild salzig und reagirt schwach alkalisch; sie absorbirt reichlich Kohlensäuregas, welches dabei chemisch gebunden wird und ein sehr schwach saures Reagiren der Lösung gegen Lackmus bewirkt. Das Salz selbst wird durch die aufgenommene Kohlensäure nicht verändert. Verdampft man die Lösung des Salzes bei 33°, so krystallisirt es mit 7 Molekülen Krystallwasser und verwittert nicht.

Das neutrale phosphorsaure Natrium, $PO_4 Na_3 + 12 H_2 O$, ist in der Lösung enthalten, welche man durch Vermischen von Phosphorsäure oder der Lösung des einfach-sauren Salzes mit überschüssiger Natronlauge erhält; auch entsteht es durch Glühen von 1 Mol. des einfachsauren Salzes mit 1 Mol. Natriumhydroxyd oder $^1/_2$ Mol. kohlensaurem Natrium. Es bildet dünne, sechsseitige Prismen, die sich in 5 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur lösen und schon unter 100° in ihrem Krystallwasser schmelzen; die Lösung schmeckt kühlend alkalisch und absorbirt aus der Luft Kohlensäure, durch deren Einwirkung es in das einfach-saure Salz verwandelt wird.

Das zweifach-saure phosphorsaure Natrium, $PO_4 H_2 Na + H_2 O$, wird dargestellt, indem man zu der Lösung des einfach-sauren Salzes so lange Phosphorsäure fügt, bis das Gemisch mit Chlorbaryumlösung keinen Niederschlag mehr giebt, darauf wird die Lösung stark eingedampft und zur Krystallisation hingestellt. Es ist in Wasser leicht löslich; die Lösung reagirt sauer.

Die Salze der Pyro- und Metaphosphorsäure bieten vom agriculturchemischen Gesichtspunkte aus kein Interesse, und mag deshalb hier nur auf das bei der Besprechung dieser Säuren Gesagte hingewiesen werden.

§. 233. Kieselsaures Natrium ist ein Bestandtheil vieler Silicat-Mineralien, welche als Gebirgsartengemenge und durch die hieraus sich herleitenden agronomischen Beziehungen uns interessiren. Was im Hinblick auf diesen Gesichtspunkt sich im Allgemeinen über derartige alkalihaltige Silicate sagen läßt, ist schon bei der Kieselsäure und beim kieselsauren Kalium zur Sprache gekommen, und das Specielle von den natronhaltigen Silicaten wird, da sie Thonerdeverbindungen sind, unter letzteren seine Stelle finden.

Eine Verbindung von der Zusammensetzung $Si O_3 Na_2 + 8 H_2 O$ erhält man, wenn eine Lösung von 1 Mol. Kieselsäure-Anhydrid (amorph) in 2 Mol. Natriumhydroxyd eingedampft und die concentrirte syrupähnliche Lösung in einer Kältemischung unter Umrühren stark abgekühlt wird. Aus dem sich dabei abscheidenden Krystallbrei werden durch Umkrystallisiren aus Wasser große monokline Krystalle erhalten, die in Wasser leicht löslich sind, aus der Luft Kohlensäure anziehen und durch

dieselbe zersetzt werden. Kieselsäure und Natriumhydroxyd schmelzen in verschiedenen Verhältnissen gemischt zusammen; die entstehenden Verbindungen sind aber nur als amorphe Massen bekannt.

Beim kieselsauren Kalium ist schon von den Alkalisilicaten die Rede gewesen, welche bei möglichst hohem Kieselsäuregehalte doch noch in Wasser löslich sind, und welche wegen dieses Umstandes sowie wegen der glasartigen Beschaffenheit im geschmolzenen Zustande und der beim Eintrocknen glasartig werdenden Beschaffenheit einer auf feste Oberflächen aufgestrichenen dickflüssigen Lösung Wasserglas genannt werden. Das Natronwasserglas hat vor der entsprechenden Kaliverbindung den Vorzug, daß bei gleicher Concentration die wässerige Lösung dünnflüssiger ist, und daß es sich wegen des Unterschiedes der Kali- und Natronpreise viel wohlfeiler herstellen läßt, daher auch für praktische Zwecke eine weit ausgedehntere Anwendung in allen den Fällen zuläßt, wo es nicht auf die größere Festigkeit des Kaliwasserglases und die Eigenschaft dieses Präparates, auf der Luft exponirten Flächen nicht auszuwittern, wesentlich ankommt. Die schon von Fuchs 1826 empfohlene Anwendung eines Wasserglasüberzuges auf Holz, um dasselbe vor Leichtentzündlichkeit zu sichern, hat sich bei vielen Versuchen bewährt, und es hat sich dabei zugleich gezeigt, daß ein Wasserglasüberzug verbunden mit einem Kalkanstrich das Holz vermöge des demselben gewährten Schutzes vor Feuchtigkeit und dem schädlichen Einflusse der Atmosphärilien außerordentlich conservirt. Den schönen Künsten ist das Wasserglas dienstbar geworden durch seine Anwendung für die Stereochromie, d. i. Wand- oder Monumentenmalerei auf Mörtelgrund; es dient hierbei als Bindemittel für den Malgrund und die aufgebrachten Farben. Die Anstriche mit Wasserglas, welche den Oel- und Lackfirniß ersetzen sollen, verlangen, um im Freien auszuhalten, einen besonderen das Wasserglas bindenden Zusatz. Auch in der Färberei, zum Befestigen und Niederschlagen der Beizen auf die Pflanzenfaser, hat das Wasserglas Anwendung gefunden. Außer vielfacher anderweitiger Anwendung des Wasserglases mag hier noch seiner Benutzung zur Conservirung der Eier gedacht werden, welche darin besteht, daß dieselben mit einer die Poren der Schale gänzlich verschließenden concentrirten Wasserglaslösung überzogen und dann trocken aufbewahrt werden.

§. 234. Borsaures Natrium. Der als Flußmittel beim Löthen, als Material zur Darstellung gewisser feiner Gläser und Glasuren, als Reagens bei Löthrohrversuchen, ferner zu medicinischen und anderen praktischen Zwecken dienende Borax ist das saure Natriumsalz der Borsäure von der Zusammensetzung $B_4 O_7 Na_2 + 10 H_2 O$. Der Borax kommt mehrfach in der Natur vor, besonders in dem Wasser verschiedener Seen Asiens, von wo er unter dem Namen Tinkal in den Handel gebracht wird. Der Tinkal ist eine grauweiße mit einer fettigen Masse umkleidete krystallinische Substanz; durch Auflösen und langsames Krystallisiren von den verunreinigenden Beimengungen befreit giebt er den käuflichen Borax, der in der Regel einer nochmaligen Reinigung durch Umkrystallisiren unterworfen wird. Den größeren Theil des zur Ver-

wendung kommenden Borax gewinnt man aus der von Toskana bezogenen Borsäure, und zwar einfach dadurch, daß man 10 Gewichtstheile derselben mit 12 Th. krystallisirtem kohlensaurem Natrium zusammen in heißem Wasser auflöst und zur Krystallisation hinstellt. Bei einer Temperatur von 56° krystallisirt er mit 10 Mol. Wasser in großen scharfen rectangulären Säulen; an trockner Luft verwittern die Krystalle etwas an der Oberfläche; 1 Th. derselben löst sich in 14 Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, in 2 Th. kochendem Wasser. Die Auflösung schmeckt gelinde zusammenziehend und schwach alkalisch; gegen Pflanzenfarben reagirt sie gleichfalls schwach alkalisch; aus der Luft nimmt die kalt gesättigte Lösung Kohlensäure auf und reagirt dann schwach sauer. Im Feuer bläht sich der krystallisirte Borax unter Wasserverlust zu einer voluminösen schwammigen Masse auf; dieser calcinirte Borax fließt in der Glühhitze zu farblosem Boraxglas zusammen; dasselbe ist durchsichtig, spröde, wird an der Luft durch Anziehung von etwas Wasser undurchsichtig; im geschmolzenen Zustande löst es viele Metalloxyde, indem diese sich damit zu glasartigen Doppelverbindungen vereinigen; hierauf und auf dem starken Adhäriren des geschmolzenen Boraxglases an festen Oberflächen beruht die Anwendung des Borax beim Hartlöthen, welches verlangt, daß die bei der starken Hitze an den zu vereinigenden Metallflächen sich bildenden Oxyde gleich im Entstehen hinweggenommen werden. Bei der Benutzung des Borax zu Löthrohrversuchen benutzt man hauptsächlich die charakteristische Färbung, welche eine im Oehr des Platindrahtes geschmolzene Boraxperle durch Aufnahme verschiedener Metalloxyde annimmt, zur Erkennung der letzteren. — Aus wässeriger Lösung von über 56° krystallisirt der Borax in spröden Oktaëdern, welche nur 5 Mol. Wasser enthalten, vom gewöhnlichen Borax sich auch durch größere Härte und dadurch unterscheiden, daß sie bei Temperaturwechsel nicht zerspringen.

Das neutrale borsaure Natrium, $BO_3\,Na + 4\,H_2\,O$, erhält man durch Glühen von 2 Mol. krystallisirtem Borax und 1 Mol. entwässertem kohlensaurem Natrium. Durch aus der Luft aufgenommene Kohlensäure wird dies Salz in Borax und kohlensaures Natrium zersetzt.

Das Lithium.

Zeichen: Li, Atomgewicht = 7.

§. 235. Das 1817 von Arfvedson entdeckte Lithium ist ein sehr verbreitetes Element, welches sich jedoch in der Regel in so kleinen Mengen findet, daß seine Nachweisung nur mit Hülfe der Spectralanalyse möglich ist. Um es in Silicatmineralien, deren Lithiumgehalt verschwindend klein ist, nachzuweisen, wird eine kleine Menge der gepulverten Substanz mit Flußsäure oder Fluorammonium digerirt und damit abgedampft, über dem Rückstande etwas Schwefelsäure abgedampft, derselbe dann mit absolutem Alkohol ausgezogen, und der Verdunstungsrückstand

dieses Auszuges, welcher nicht mehr als $^1/_{10}$ Milligramm zu betragen braucht, an einem Platindrahte in die Flamme gebracht. Ist Lithium vorhanden, so wird sich sofort die für dieses Element charakteristische rothe Linie im Spectrum zeigen. Bei unorganischen Verbindungen, welche das Lithium nicht als Silicatverbindung enthalten, genügt es, dieselben mit Schwefelsäure abzudampfen und ebenso zu behandeln. Auf diese Weise wurde das Lithium im Quarz und Feldspath des Odenwaldes, im Meerwasser, in vielen früher nicht darauf untersuchten salinischen nnd sonstigen Quellwässern, in der Asche des Seetang und mancherlei anderer Pflanzen, so namentlich von Hölzern, die auf Granit wuchsen, im Tabak, Weinblättern, Weinbeeren, verschiedenen Feldfrüchten, in der Milch der von solchen Früchten genährten Thiere, und endlich in der Asche des menschlichen Blutes und Muskelfleisches gefunden.

Zu den lithiumreichsten Mineralien gehören: der ziemlich seltene, u. a. zu Arnsdorf bei Penig in Sachsen vorkommende Amblygonit mit 5 bis 11 Procent Lithion (derselbe ist eine Verbindung von hauptsächlich phosphorsaurer Thonerde und phosphorsaurem Lithium mit Fluoraluminium); ferner der in mehreren älteren Gebirgsarten verschiedener Länder vorkommende Petalit, bei dessen Untersuchung Arfvedson das Lithium entdeckte, und dessen Lithiongehalt zu durchschnittlich 3,, Procent angenommen werden kann; sodann der Lepidolith oder Lithionglimmer, in manchem Granit, z. B. zu Chursdorf bei Penig, auf Zinnerzgängen des sächsischen Erzgebirges, auf schwedischen Magneteisenlagerstätten ꝛc. vorkommend, und 3 bis 5 Procent Lithion enthaltend; und der in schottischen, irländischen, tyroler Graniten und schwedischen Magneteisenlagerstätten vorkommende Triphan oder Spodumen mit 3 bis 6 Procent Lithion.

Unter den wegen ihrer Heilkraft geschätzten Mineralquellen sind viele, z. B. zu Kissingen, Rakoczi, Kreuznach, Homburg, Gastein, Karlsbad, Marienbad, Franzensbrunn, Pyrmont, Aachen u. m. a. als lithionhaltig zu nennen. Relativ reich an Lithion zeigte sich die Murquelle von Baden-Baden, welche 0,0105 Procent enthält; die andern Quellen dieses Badeortes enthalten $^1/_{20}$ bis $^1/_6$ dieser Menge, die meisten sonstigen lithionhaltigen Mineralquellen noch weniger. Das lithionreichste von allen bis jetzt bekannten natürlichen Wässern ist eine heiße Mineralquelle von Redrutte in Cornwallis; dieselbe enthält im Liter 0,371 Gramm Chlorlithium. — Unter den Soolbrunnen hat derjenige zu Dürkheim, dessen beim Cäsium und Rubidium noch besonders gedacht werden wird, bis zu 0,0014 Procent Lithion. Da beim Verarbeiten der Soolbrunnen auf Kochsalz das Lithium in die Mutterlauge abgeht, so sind einzelne der letzteren als besonders lithionreiche Lösungen anzusehen: die Dürkheimer Mutterlauge enthält 1,109 Procent Chlorlithium, die Kissinger 1,285, die Theodorshaller 1,45 Procent. — Selbst in gewöhnlichen Trinkwässern ist Lithion nachgewiesen worden, z. B. in einem sonst sehr reinen Trinkwasser an dem granitischen Abhange des Neckarthales in Schlierbach bei Heidelberg.

Bei einer so vielfachen Verbreitung des Lithiums drängt sich uns

die Frage auf, ob dasselbe im Pflanzen- und Thierkörper, in denen es nachzuweisen ist, nur als zufälliger Bestandtheil anzusehen sei, oder ob es zu den unentbehrlichen Stoffen gehöre? Die hierüber angestellten Versuche haben bis jetzt noch nicht zu einem entscheidenden Resultate geführt, wenn auch der Fürst zu Salm-Horstmar glaubt, nach seinen Versuchen mit Sommergerste das Lithium als für die Fruchtbildung dieser Pflanze nothwendig nachgewiesen zu haben. Schulze fand bei Vergleichung verschiedener Tabaksorten in deutschen Tabaken soviel Lithium, daß das Hineinhalten von Cigarrenasche in die Flamme genügte, sofort die charakteristische Linie im Spectrum hervorzurufen, was bei amerikanischen Tabaken nicht der Fall war.

Von den Eigenschaften des Lithiums und seiner Verbindungen genüge es Folgendes anzuführen: Das reguliniſche Lithium, dessen Darstellung relativ leicht durch elektrolytische Zersetzung geschmolzenen Chlorlithiums geschieht, hat das Ansehen und den Glanz des Silbers, ist sehr zähe, schmilzt bei 180°, verflüchtigt sich noch nicht in der Rothglühhitze; sein spec. Gewicht ist = 0,5936, also kleiner als dasjenige irgend eines andern festen Körpers. Es ist weniger als Kalium und Natrium zur Oxydation geneigt, entzündet sich erst bei einer Temperatur von über 100° und verbrennt mit intensivem weißem Lichte ohne Funkensprühen. Auf Wasser geworfen oxydirt es sich ähnlich wie Natrium. Das Produkt der Verbrennung des Lithiums in Sauerstoffgas ist eine gelblichweiße schwammige Masse, welche außer Lithion (Lithiumoxyd), Li_2O, eine gewisse Menge eines Superoxydes enthält.

Das Lithiumhydroxyd (Lithionhydrat) Li O H wird aus kohlensaurem Lithium mittelst Aetzkalk ähnlich wie Kalihydrat dargestellt; ist eine weiße, krystalliniſche Masse; schmilzt noch unter Rothglühhitze; ist selbst in der Weißglühhitze nicht flüchtig; zerfließt nicht an der Luft; löst sich unter Wärmeentwickelung im Wasser, steht aber in der Löslichkeit den Hydroxyden des Kaliums und Natriums weit nach; die Lösung schmeckt und reagirt stark alkaliſch.

Das Chlorlithium ist ein wasserfrei in Oktaëdern unter + 10° mit 2 Mol. Wasser krystallisirendes zerfließliches Salz, vor Chlorkalium und Chlornatrium sich durch Löslichkeit in einem Gemische gleicher Volumina absolutem Alkohol und Aether auszeichnend; beim Schmelzen verliert es einen Theil seines Chlors, die Lösung reagirt nachher in Folge stattgefundener partieller Umwandlung in Lithion alkaliſch. — Das kohlensaure Lithium, CO_3Li_2, unterscheidet sich von den Kohlensäureverbindungen der andern Alkalien durch den viel geringeren Grad von Löslichkeit in Wasser: es braucht 100 Theile kalten Wassers zu seiner Auflösung, in kohlensäurehaltigem Wasser ist es löslicher, die wässerige Lösung schmeckt und reagirt schwach aber deutlich alkaliſch; in Dunkelrothglühhitze schmilzt es zu einer wasserklaren Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer emailartigen Masse erstarrt. — Zu den für die Abscheidung des Lithions aus Salzgemischen wichtigen Verbindungen desselben gehört das durch Unlöslichkeit ausgezeichnete phosphorsaure Lithium (neutrales) $PO_4Li_3 + \frac{1}{2}H_2O$; verdampft man die Lösung eines Lithium-

salzes mit phosphorsaurem Natrium unter Zusatz von so viel Natron oder kohlensaurem Natrium, daß die Reaction alkalisch bleibt, digerirt den Rückstand mit Ammoniak und wäscht ihn mit einem Gemische gleicher Theile wässerigen Ammoniaks und Wasser aus, so zeigt er bei 100° getrocknet die erwähnte Zusammensetzung. — Aus dem Gesammtverhalten des Lithiums und seiner Verbindungen verglichen mit den übrigen Alkalien leitet sich die allgemeine Betrachtung her, daß es den Uebergang zur Gruppe der Erdalkali-Metalle repräsentirt.

Cäsium und Rubidium.

§. 236. Bunsen und Kirchhoff bemerkten zuerst 1860 bei ihren auf Benutzung der Spectralerscheinungen zu analytischen Zwecken gerichteten Untersuchungen, daß in der Mutterlauge verschiedener Mineralwässer (der Kreuznacher und Dürkheimer Soolquelle und der Thermalquelle Ungemach zu Baden-Baden) neben Kalium, Natrium und Lithium ein aus seiner Chlorverbindung durch Platinchlorid fällbares und hiernach sich ähnlich wie Kalium verhaltendes Alkalimetall enthalten sei, welches in der blauen Region des Spectrums zwei charakteristische blaue Linien verursachte und darum Cäsium (von caesius, blaugrau) benannt wurde. Die Menge dieses als Chlorverbindung in dem Mineralwasser enthaltenen Metalls ist so gering, daß aus 800 Centnern Dürkheimer Soole nur einige Gramm Untersuchungsmaterial gewonnen werden konnten. Die Trennung von Kalium wurde ermöglicht durch Darstellung eines Gemisches der Doppelverbindungen von Kaliumplatinchlorid und Cäsiumplatinchlorid; letzteres ist das bei weitem schwerer lösliche; durch Auskochen des Gemisches mit Wasser wird die Kaliumverbindung so weit ausgezogen, daß nur ein Minimum derselben bei der Cäsiumverbindung bleibt. Die weitere Reinigung beruht auf der Darstellung des kohlensauren Cäsiums, welches in absolutem Alkohol löslich ist.

Als Bunsen bald darauf sächsischen Lepidolith (es wurden 150 Kilogr. verarbeitet) auf Cäsium untersuchte, erhielt er durch Auskochen des Kaliumplatinchloridgemisches ein Produkt, dessen Spectrallinien weder mit dem Cäsium noch mit einem der andern Alkalien übereinstimmten; die hierdurch veranlaßte Vermuthung des Vorhandenseins eines neuen fünften Alkalimetalls bestätigte sich bei näherer Prüfung; wegen der charakteristischen Spectrallinien im Roth wurde das Metall Rubidium (von rubidus, dunkelroth) genannt. Dasselbe fand sich neben Cäsium in denselben Wässern, worin letzteres nachgewiesen war, relativ reichlicher jedoch in verschiedenen Lepidolithen: der zu Rozena in Mähren vorkommende z. B. enthält 0,2 Procent Rubidiumoxyd, und einzelne andere noch mehr; dagegen wurden in der Dürkheimer Soole nur 2 Zehnmillionstel, in der dortigen Bademutterlauge gegen 4 Hunderttausendstel Chlorrubidium gefunden. Bei der Verarbeitung von Lepidolith auf Lithion, welches zur künstlichen Mineralwasserfabrikation Verwendung findet, fallen rubidiumreiche Salzrückstände ab; dieselben können als

Material zur Darstellung von Rubidiumverbindungen dienen. Die vollkommene Trennung des Rubidiums von Cäsium gründet sich darauf, daß das saure weinsteinsaure Rubidium minder löslich in Wasser ist, als das entsprechende zerfließliche Cäsiumsalz. — Höchst interessant ist das Vorkommen des Rubidiums in der organischen Natur: kleine Mengen desselben hat man sowohl in vielen Pflanzenaschen als auch selbst im Thierkörper nachweisen können; die rohe Rübenpottasche einer französischen Zuckerfabrik z. B. enthielt 0,87, die Mutterlauge davon 0,47 Procent Chlorrubidium. Le Febvre berechnet die bei der dortigen Rübencultur von einer Hektare Land jährlich producirte Menge Chlorrubidium zu 226 Gramm. Der Rubidiumgehalt der aus Runkelrüben von verschiedenem Boden erhaltenen Salzmasse schien ihm in gewisser Beziehung zu der dem Boden entzogenen Kalimenge zu stehen. Die Frage, ob Rubidium zu den wesentlichen oder nur zufälligen Bestandtheilen der lebenden Körper gehöre, wird analog wie die auf das Lithium bezügliche weiter zu erörtern sein. In den Rückständen der Salpeterraffinerien in Paris aus den Jahren 1861 und 1862 fand Grandeau resp. 0,213 und 0,292 Procent Chlorrubidium, in der Mutterlauge von 1862 0,302 Procent und in dem abgeflossenen Wasser 0,297 Procent.

In den Eigenschaften sowohl der reguliniſchen Metalle als der Verbindungen mit Sauerstoff, Chlor ꝛc. und der meisten Salze zeigen Cäsium und Rubidium die durchgreifendste Aehnlichkeit mit Kalium und Natrium. Die Oxyde beider Metalle zeichnen sich durch höchst alkalische Eigenschaften aus. Metallisches Rubidium wurde von Bunsen analog der Darstellung des Kaliums aus verkohltem weinsteinsaurem Rubidium dargestellt; 75 Gr. Salz gaben 5 Gr. Metall. Letzteres ist silberglänzend weiß mit einem Stich ins Gelbe; läuft an der Luft sogleich an, indem es sich mit einer bleigrauen Suboxydhaut bedeckt, und entzündet sich alsbald; auf Wasser geworfen entzündet es sich unter stürmischer Wasserstoffentwickelung und brennt mit einer Flamme, welche derjenigen des Kaliums gleicht. Das Atomgewicht ist = 85,4. Bei — 10° ist es noch weich wie Wachs, schmilzt bei 38,5° und verwandelt sich noch unter Glühhitze in einen blauen Dampf; spec. Gew. = 1,52. Das Atomgewicht des bis jetzt noch nicht isolirten Cäsiums ist = 133.

Das Ammoniak.

NH_3.

§. 237. Obschon der Zusammensetzung nach nicht zu den Metallverbindungen gehörend, ist doch wegen seiner alkalischen Eigenschaften und wegen der ausgesprochenen Analogie seiner salzartigen Verbindungen das Ammoniak den Alkalien beizugesellen.

In ältester Zeit ist das Ammoniak nur als Bestandtheil zufälliger verunreinigender Beimengungen anderer Alkalisalze bekannt gewesen, welcher sich beim Mischen derselben mit Aetzkalk durch seinen penetranten Geruch

zu erkennen gab. Die Etymologie des Namens Ammoniak ist auf ἄμμος, Sand, zurückzuführen. Hiervon war nämlich die Landschaft Ammonia in Libyen benannt, und nach dieser hieß das daselbst vorkommende Steinsalz sal ammoniacum. Die Bedeutung Salmiak bekam das Wort erst viel später in den lateinischen Uebersetzungen der Schriften arabischer Chemiker des 11. und 12. Jahrhunderts. Die abendländischen Chemiker aber vom 13. Jahrh. an nannten den Salmiak sal armoniacum oder sal armeniacum, armenisches Salz. Vom Ende des 17. Jahrh. an führt es den ursprünglich dem libyschen Steinsalze beigelegt gewesenen Namen sal ammoniacum, woraus abgekürzt das deutsche Wort Salmiak wurde, welches jedoch bis zu Ende der antiphlogistischen Periode auch zur Bezeichnung anderer Ammoniaksalze diente. Da der Salmiak dasjenige Ammoniaksalz ist, welches zur ersten genaueren Kenntniß des Ammoniaks führte, so verdient über das Geschichtliche unserer Kenntniß von demselben noch erwähnt zu werden, daß die älteren arabischen Chemiker seine Bereitung durch Sublimation theils des menschlichen Urins mit Kochsalz unter Zusatz von Ruß, theils nur aus Mist lehren, und daß letztere Angabe an die Bereitungsweise erinnert, welche noch in späterer Zeit den aus Aegypten nach Europa kommenden Salmiak lieferte, nämlich durch Sublimation des von verbranntem Kameelmist stammenden Rußes. Das kohlensaure Ammonium (flüchtige Laugensalz) ist zuerst im 14. Jahrhundert besonders bereitet und sowohl medicinisch als technisch angewandt worden. Raimund Lull beschrieb seine Darstellung durch Destillation aus gefaultem Urin; auch wurde schon um dieselbe Zeit seine Bildung bei der trocknen Destillation anderer thierischer Substanzen beobachtet, und Basilius Valentinus (im 15. Jahrh.) lehrte es als Produkt des Erhitzens von Salmiak mit kohlensaurem Kalium kennen. Die Identität des flüchtigen Alkalis aus Urin und aus Salmiak wurde jedoch erst um die Mitte des 17. Jahrh. von Glauber genauer constatirt, nachdem vorher Angelus Sala gezeigt hatte, daß das flüchtige Urinsalz Säuren neutralisirt und ins Besondere mit Salzsäure ein dem Salmiak gleichendes Salz giebt. Die erste genauere Unterscheidung des kohlensauren Ammoniums vom Aetzammoniak und die Vergleichung beider mit resp. den milden und ätzenden Alkalien rührt zu Anfang des 18. Jahrh. von Kunkel her, die Entdeckung der gasförmigen Beschaffenheit des Aetzammoniaks von Priestley 1774, und die Kenntniß von der Zusammensetzung des Ammoniaks aus Stickstoff und Wasserstoff von Berthollet 1785. Die chemische Aehnlichkeit des Ammoniaks mit den Alkalien leitete, nachdem letztere durch H. Davy 1807 als Metalloxyde erkannt worden, und im folgenden Jahre unabhängig von einander Seebeck und Berzelius beobachtet hatten, daß ein Ammoniumsalz oder wässeriges Ammoniak unter Einwirkung des galvanischen Stromes mit Quecksilber ein Amalgam bilden, zu der Vorstellung, das Ammoniak sei gleichfalls ein Oxyd, und gab zu wunderbaren Hypothesen über die etwaige Oxydnatur des Wasserstoffs und des Stickstoffs Veranlassung. Es ging aber doch ein wirklicher Gewinn und dauernde Bedeutung aus diesen Erörterungen hervor: nachdem man nämlich durch Vergleichung

der Ammoniumsalze mit den correspondirenden Kaliumverbindungen erkannt hatte, daß die Sauerstoffsalze des Ammoniums ein zu ihrer Constitution wesentliches Molekül Wasser enthalten, welches den entsprechenden mit ihnen in der Krystallform ꝛc. übereinstimmenden Kaliumsalzen fehlt, war die Betrachtung nahe gelegt, das Ammoniak repräsentire in Verbindung mit dem Wasserstoff des Wassers einen den Alkalimetallen vergleichbaren Atomcomplex NH_4, Ammonium genannt, welches durch den Sauerstoff desselben Wassermoleküls erst zu dem den Alkalien vergleichbaren basischen Oxyde werde; nach derselben Betrachtung ist der Salmiak nicht eine Verbindung von Chlorwasserstoffsäure mit Ammoniak, NH_3 HCl, sondern die dem Chlorkalium vergleichbare Verbindung von Chlor mit Ammonium NH_4 Cl. — Unter den auf die erste Kenntniß von dem Vorkommen des Ammoniaks bezüglichen und den Agriculturchemiker speciell interessirenden historischen Notizen ist noch hervorzuheben, daß Sylvius de la Boë es zuerst in lebenden Pflanzen, und Bourdelin 1683 im Eisenrost fand, welcher aus angefeuchteter Eisenfeile an der Luft gebildet war.

§. 238. Je größere Bedeutung wir dem Ammoniak als Quelle des Stickstoffs in der organischen Substanz des Pflanzen- und Thierkörpers beilegen, um so wichtiger muß uns das genaueste Studium aller Verhältnisse seines Vorkommens und seiner Bildung in der Natur erscheinen. — Daß es ein Urbestandtheil des Erdkörpers, wenigstens nicht erst durch Vermittelung des organischen Lebens gebildet sei, wurde zuerst von Liebig bei Gelegenheit der Erörterungen über den Ursprung des Stickstoffs in den Pflanzen behauptet. Wenn auch der Beweis für diese Behauptung nicht geführt werden kann, wohl aber inzwischen verschiedene chemische Vorgänge in der Natur constatirt sind, bei welchen aus anderen auf Kosten des freien atmosphärischen Stickstoffs durch unorganische Processe gebildeten Stickstoffverbindungen Ammoniak entsteht, so ging doch als dauernder Gewinn aus der durch Liebig angeregten Frage die Aufmerksamkeit hervor, welche man seitdem der Gegenwart kleinster Mengen von Ammoniak in der Luft und in deren wässerigen Niederschlägen, nicht minder den unorganischen Bedingungen der fortdauernden und allverbreiteten Bildung minimaler Mengen desselben gewidmet hat. — Den Gehalt der atmosphärischen Luft an Ammoniak betreffend machte zuerst Scheele darauf aufmerksam, daß sich um die Mündungen von Flaschen, worin Säuren aufbewahrt werden, allmälig ein Anflug von dem Ammoniumsalz der betreffenden Säure bildet; da sich jedoch diese Erscheinung, welche jeder Chemiker zu beobachten Gelegenheit hat, aus den leicht nachweisbaren localen Bedingungen der Verbreitung von Ammoniakdämpfen in Laboratoriums- und bewohnten Räumen erklärt, so ist sie nicht als Beweis des normalen und constanten Auftretens von Ammoniak in der Atmosphäre aufzufassen. Letzteres ergab sich aber mit Sicherheit aus der Beobachtung de Saussure's über die Bildung von Ammoniakalaun, wenn schwefelsaure Thonerde längere Zeit der freien Luft ausgesetzt war. In ähnlicher Weise, u. a. auch in dem deutlichen Ammoniakgehalte, welchen Faraday in vorher ausgeglühtem Thone nach achttägiger Einwirkung der freien Luft fand, wurde das constante Vor-

handensein von Ammoniak in der Atmosphäre weiter bestätigt. Hierzu kamen ferner die Beobachtungen über den Ammoniakgehalt des Abdampfungsrückstandes der wässerigen atmosphärischen Niederschläge; derselbe erschien noch vergrößert, wenn dem Wasser vor dem Eindampfen etwas Säure zugesetzt war, welche der Verflüchtigung des Ammoniaks vorbeugen sollte. Die erste genaue quantitative Bestimmung des Ammoniakgehaltes der freien Luft auf aspiratorischem Wege, unter möglichster Vermeidung aller Fehlerquellen, stellte Fresenius an: die Luft wurde während des August und September 1848 40 Tage und ebensoviel Nächte hindurch (im Ganzen resp. 345,25 und 344,25 Liter) aus der Region oberhalb des Daches eines am Ende der Stadt Wiesbaden auf einer Anhöhe frei gelegenen Hauses entnommen; sie ging durch je 100 Gr. eines auf 2 kleine Kolben vertheilten Gemisches von 1 Th. reiner Salzsäure von 1,12 spec. Gew. und 20 Th. Wasser hindurch; diese Säure wurde nachher mit 4 Gr. reiner verdünnter Platinchloridlösung versetzt, das Gemisch mit der das Hinzukommen von Ammoniakdämpfen ausschließenden Sorgfalt zur Trockne verdampft, und der Platingehalt des erhaltenen Platinsalmiaks auf Ammoniak berechnet, welches die Säure aus der Luft aufgenommen hatte. Es stellte sich heraus, daß 1 Million Gewichtstheile Luft am Tage 0,098 Ammoniak, entsprechend 0,283 kohlensaurem Ammonium, in der Nacht 0,169 Ammoniak, entsprechend 0,474 kohlensaurem Ammonium enthielten. Das Verhältniß des Ammoniakgehaltes der Tagluft zur Nachtluft war also wie 1 zu 1,7; dieser Unterschied darf aus der Annahme hergeleitet werden, daß das vorhandene Ammoniak mit dem während der Nacht sich niederschlagenden Thau theilweise aus der Atmosphäre entfernt wird. So gering auch nach der Fresenius'schen Ermittelung der Procentgehalt der Atmosphäre an Ammoniak erscheint, so berechnet sich doch für die gesammte Luftsäule über 1 Quadratmeter Bodenfläche, vorausgesetzt, daß der Procentgehalt durch alle Niveaus der Atmosphäre gleich groß ist, ein Quantum von etwa $1\frac{1}{3}$ Gr. oder über einer Hektare $13\frac{1}{3}$ Kilogr. Wenn Gräger in 1 Million Gewichtstheilen Luft gar 0,333 und Kemp sogar 3,68 Ammoniak gefunden hatten, so erklären sich diese größeren resp. weit größeren Mengen theils aus unzulänglicher Reinheit der bei den Versuchen angewandten Reagentien, theils aus örtlichen Einflüssen, durch welche die Luft mit größeren Mengen Ammoniak beladen sein mag, als für die von solchen Einflüssen unabhängige freie Luft angenommen werden darf. Letzteres gilt namentlich auch von den Versuchen Horsford's, welcher sowohl auf einem freien Platze an der Küste von Boston wie in einem dicht bevölkerten Stadttheile die Luft untersuchte, und den Ammoniakgehalt in 1 Million Gewichtstheilen Luft von 47,6308 Gewichtstheilen im Juli bis 1,2171 im December abnehmend fand. Auch andere Beobachter fanden ähnlich große Mengen, nämlich zwischen 3 und 23 Millionstel, Pierre etwa $\frac{1}{2}$ Millionstel. Nach solchen sich so sehr widersprechenden Versuchsresultaten erscheint es der Mühe werth, daß der Gegenstand neuen und vielseitigen experimentellen Erörterungen unterzogen werde.

Vermöge der reichen Absorptionsfähigkeit des Wassers für Ammoniak und der Leichtlöslichkeit von Ammoniumsalzen muß nothwendig bei allen Verdichtungen von Wasserdampf in der Atmosphäre diese einen entsprechenden Theil ihres Ammoniakgehaltes an die sich bildenden wässerigen Niederschläge abgeben. Mit Uebergehung der ältern Beobachtungen von Brandes und andern Chemikern über den Ammoniakgehalt der Meteorwässer mögen hier die Resultate einiger neueren Untersuchungen mitgetheilt werden: Barral fand im Regenwasser, welches auf der Sternwarte zu Paris vom Juli 1851 bis Ende Juni 1852 in regelmäßigen Zwischenräumen aufgefangen und untersucht wurde, Ammoniakmengen, welche auf 1 Kubikmeter Wasser berechnet zwischen 1,08 Gr. (October 1851) und 9,65 Gr. (Februar 1852) betrugen; als Durchschnittszahl für die Beobachtungen sämmtlicher 12 Monate berechnen sich 3,48 Th. Ammoniak in 1 Million Gewichtstheilen Regenwasser (daneben waren 12,65 Salpetersäure gefunden). Nach Bineau dagegen, welcher im Winter von 1851 auf 1852 das auf dem Observatorium zu Lyon in dem Regenmesser gesammelte Wasser untersuchte, mußte der Ammoniakgehalt des Regenwassers bedeutend größer sein: im Januar und den beiden ersten Wochen des Februar betrug er 28 bis 31 Gr. im Kubikmeter, in der zweiten Hälfte des Februar 18 Gr. Bei der Vergleichung des Ammoniakgehaltes kleinerer Regen und der Thauniederschläge gegen denjenigen starker Regengüsse zeigte sich das Wasser der letzteren begreiflicher Weise relativ weit ärmer an Ammoniak, und noch mehr bei andauerndem Regen der Ammoniakgehalt in den späteren Perioden des Regenfalls sehr vermindert. Schnee am 28. Februar in Lyon gesammelt, enthielt nur 8 Millionstel, im Freien an einem von der Stadt entfernten nach der Saone zugelegenen Punkte gesammelt 7 Millionstel Ammoniak; allerdings hatte es an den vorhergehenden Tagen schon geschneit und geregnet. Schneewasser und Regenwasser, von E. Marchand im März und April 1852 zu Fécamp gesammelt, enthielten im Liter 1,29 Milligr. kohlensaures Ammonium (als saures kohlensaures Salz berechnet) und 1,45 Milligr. salpetersaures Ammonium. Von den Bousſingault'schen Versuchen ist an das schon beim Stickstoff Mitgetheilte zu erinnern: aus zahlreichen Vergleichungen des Regenwassers mit dem Quell- und Flußwasser durfte er folgern, daß jenes im Allgemeinen reicher an Ammoniak sei. Im Mittel aus 47 Untersuchungen von Regenwasser, von Ende Mai bis October 1853 am Liebfrauenberge in den Vogesen gesammelt, enthielt dasselbe im Liter 0,79 Milligr. Ammoniak, und im Mittel von 77 Regengüssen, Thau- und Nebelniederschlägen 0,52 Milligr., in Paris dagegen gesammelt bis zu 4 Milligr. (1 Liter Flußwasser durchschnittlich 0,17, Quellwasser 0,09, Brunnenwasser von Paris bis zu 34 Milligr., Rheinwasser bei Lauterburg im Juni 1853 geschöpft 0,43, im October 0,17 Milligr., Meerwasser von Dieppe 0,2 Milligr.). In 1 Liter Wasser von frisch gefallenem Schnee waren 1,78 Milligr. Ammoniak; derselbe Schnee aber gab, wenn er 36 Stunden lang auf Gartenerde gelegen hatte, Wasser mit 10,34 Milligr. Ammoniak im Liter. 1 Liter Thauwasser am

Liebfrauenberge gesammelt enthielt in 6 Versuchen 1 bis 6 Milligr., ungefähr ebensoviel das Wasser aus verdichtetem Nebel; letzteres war sogar in einem einzelnen Falle so ammoniakalisch, daß es Lackmuspapier bläute, und in 1 Liter 49,7 Milligr. Ammoniak nachgewiesen wurden; der Ammoniakgehalt eines dichten Nebels in Paris betrug 137,85 Milligr. auf das Liter. Die Versuche, durch welche Bineau seine Beobachtungen über den Ammoniakgehalt des Regenwassers von 1852 auf 1853 ergänzte, beziehen sich hauptsächlich auf Erörterung der Bedingungen des gesteigerten und verminderten Ammoniakquantums. Es zeigte sich das Wasser eines feinen Regens ammoniakreicher als dasjenige eines dichten, da bei jenem die Bedingungen für die Absorption des Ammoniaks günstiger sind; in einer bevölkerten Stadt oder in deren Nähe, wenn der Wind die Luft von dort dahin führte, zeigte sich der Ammoniakgehalt des Regenwassers größer als auf dem Lande, und hier war er in den warmen Monaten durchschnittlich doppelt so groß als im Winter, in Lyon dagegen während des Winters größer als im Sommer. Der mittlere Gehalt des in verschiedenen Jahreszeiten und im Laufe des ganzen Jahres 1853 zu Lyon gefallenen Regenwassers an Ammoniak und Salpetersäure war, nach Milligrammen auf 1 Liter Wasser ausgedrückt:

	Winter	Frühling	Sommer	Herbst	Jahresdurchschnitt
Ammoniak	16,3	12,1	3,1	4,0	6,8
Salpetersäure	0,3	1,0	2,0	1,0	1,0

Bineau hebt bei dieser Mittheilung noch besonders hervor, daß die Ammoniakmenge, welche dem Boden durch die in Bezug auf das gelieferte Wasserquantum geringen Niederschläge von Thau und Nebel zugeführt wird, sehr beträchtlich sei gegen diejenige der Regengüsse von meßbarer Stärke. Martin fand in dem Wasser eines am 27. Mai 1853 bei heftigem Südwinde zu Marseille gefallenen Regens 3,144 Milligr. Ammoniak im Liter. In England wurden um dieselbe Zeit von Lawes und Gilbert zu Rothamsted ausgedehnte Ermittelungen über den Ammoniakgehalt des Regenwassers angestellt, und derselbe durchschnittlich zu 1 Milligr. im Liter Wasser gefunden. Filhol untersuchte Regenwasser, welches vom Januar bis Juni auf dem Lande in der Nähe von Toulouse aufgefangen war, und fand im Liter durchschnittlich 0,65 Milligr. Ammoniak. Weit bedeutender war der Ammoniakgehalt des in der Stadt Toulouse gefallenen Regens: im Januar betrug der Gehalt dieses Wassers an Ammoniak 2,6, im Februar 6,6 Milligr. auf das Liter; Wasser von Schnee, der im Februar auf ein freies Feld gefallen war, enthielt 0,6 Milligr., hatte der Schnee aber 36 Stunden auf dem Felde gelegen, die 5fache Menge Ammoniak. Daß auch in höheren Schichten der Atmosphäre Ammoniak enthalten ist, davon giebt der Hagel Zeugniß: eine der neuesten darauf bezüglichen Untersuchungen ist von Reichhardt, welcher in dem Wasser eines im Sommer 1861 in Jena gefallenen Hagels gegen $3\frac{1}{4}$ Millionstel Ammoniak und $\frac{1}{6}$ dieser Menge Salpetersäure fand. Unter den sonstigen in der neuern Zeit bekannt gewordenen Untersuchungen über den Ammoniakgehalt der

Meteorwässer sind noch diejenigen zu erwähnen, welche W. Knop und W. Wolf*) 1861 bis 1862 zu Möckern bei Leipzig und Pincus und Röllig**) zu Insterburg 1864—65 ausgeführt haben. Die erstere Arbeit giebt zugleich vielseitige Belehrung über andere das Vorkommen des Ammoniaks betreffende und den Agriculturchemiker speciell interessirende Fragen. Die untersuchten Wässer betreffend, folgern die Beobachter aus ihren Versuchen: 1) daß der Regen in der dortigen Gegend durchschnittlich 2 Millionstel Ammoniak enthält (das Maximum war 3, das Minimum 0,3 Millionstel; 2) daß der Ammoniakgehalt des Thaues (im Widerspruch zu den Bousfingault'schen Versuchen) dem mittleren des Regens gleichkommt, ebenso demjenigen des Hagels und Schnees; 3) daß Fluß- und Teichwasser etwas weniger als der Regen Ammoniak enthalte; 4) daß die Brunnenwässer auf dem Lande frei von Ammoniak sind. — Die Zusammenstellung der verschiedenen auf den Ammoniakgehalt der wässerigen atmosphärischen Niederschläge bezüglichen Beobachtungsresultate giebt uns, da diese unter einander in so weiten Grenzen differiren, zur Zeit noch keinen sichern Anhalt. Nehmen wir die kleinen Zahlenwerthe der Versuche von Bousfingault, Marchand und Filhol für die wahrscheinlich richtigsten, so beträgt der Ammoniakgehalt des als Regen und Schnee niederfallenden und von besondern localen Bedingungen nicht beeinflußten Wassers im großen Durchschnitt nicht über 1 Millionstel. Nehmen wir die Höhe des jährlichen Regenfalles zu 0,65 Metern, also die Menge des auf 1 Quadratmeter kommenden Regens zu 650 Liter, so führt der Regen dieser Bodenfläche jährlich 0,65 Gr. oder der Fläche einer Hektare 6500 Gr., dem Magdeburger Morgen 1634 Gr. Ammoniak zu. Aus dieser Betrachtung ohne Weiteres einen bestimmten Zahlenausdruck für die dem Boden und der Vegetation durch die Atmosphäre zugeführten Ammoniakmengen herleiten zu wollen, würden wir selbst dann nicht berechtigt sein, wenn die Rechnung auf unbestreitbaren Ansätzen beruhte; denn verschiedene Umstände, welche dabei wesentlich mitwirken, sind ganz incommensurabel: so namentlich auf der einen Seite das durch Thau und Nebel dem Boden zugeführte Ammoniakquantum und dasjenige, welches der Boden und die Pflanzen aus der Atmosphäre direct absorbiren, andererseits der Verlust an Ammoniak, welchen der Boden zu anderer Zeit durch Abdunstung erleidet. Eine für die Erörterung der Wirksamkeit des Ammoniaks im ganzen Erdhaushalte wichtige Frage betrifft die der festen Erdrinde also auch dem Culturboden dadurch verloren gehenden Mengen des in der Atmosphäre enthaltenen und derselben vom Erdboden aus immer wieder neu zugeführten Ammoniaks, daß der größere Theil durch wässerige Niederschläge und durch Absorption beständig dem Meere zugeführt wird.

Als Bestandtheil von Gebirgsarten kommen Ammoniak und Verbindungen desselben nirgends in hervortretenden Mengen vor, dafür finden sich kleine Mengen und zwar häufig unter Umständen, welche eine

*) Landw. Versuchsstat. III, 109.
**) Landw. Versuchsstat. IX, 465.

Herleitung seines Ursprungs aus zersetzten organischen Körpern gestatten, sehr verbreitet in allen porösen Gesteinen und Erdgemischen. Zu den constant Ammoniak enthaltenden Mineralien gehören namentlich die verschiedenen Formen des Eisenoxydes und die Thone; die gewöhnliche Ansicht über den Ursprung dieses Ammoniaks, sofern derselbe nach den obwaltenden Umständen nicht auf Beimischung thierischer oder pflanzlicher Verwesungsprodukte zurückgeführt werden kann, ist, daß es aus der Luft absorbirt sei; minder begründet ist die daneben mehrfach ausgesprochene Meinung, es finde überall da, wo Eisenoxyd aus der Oxydation von Eisenoxydul hervorgeht, die Oxydation außer durch den atmosphärischen Sauerstoff mittelst des Sauerstoffes aus zersetztem Wasser statt, dessen Wasserstoff unter diesen Umständen vermöge des status nascendi mit dem Stickstoff atmosphärischer Luft Ammoniak bilden könne, und dieses bleibe von dem entstehenden Eisenhydroxyd durch Absorption gebunden. Zu den Vorkommnissen von Ammoniak, welche über dessen Ursprung keinen näheren Nachweis gestatten, gehören die Exhalationen ammoniakalischer Dämpfe und die Efflorescenzen ammoniakalischer Salze an vulkanischen Herden; namentlich Salmiak ist als vulkanisches Sublimat auf der Oberfläche und in den Spalten der Laven bei verschiedenen Eruptionen des Aetna und Vesuv wiederholt beobachtet worden, ebenso an Vulkanen Hochasiens und Amerikas, wo auch salmiakführende heiße Quellen auftreten. Ein dem Salmiak ähnliches Vorkommen ist dasjenige des schwefelsauren Ammoniums (als Mineral Mascagnin genannt). Unter den ammoniakreichen Fossilien von unzweifelhaft organischem Ursprung haben wir uns in erster Reihe des Peru-Guano's zu erinnern; in der Regenlosigkeit der Gegend seines Fundortes, überhaupt in den Bedingungen, unter denen das jenen Guano liefernde Material, die Excremente von Seevögeln, aufgespeichert lag, ist es begründet, daß die vorzugsweise aus ammoniakalischen Salzen (kohlensaurem, nächstdem oxalsaurem, auch phosphorsaurem Ammonium) bestehenden löslichen Zersetzungsprodukte sich anhäufen konnten, und daher diese Art von Guano verhältnißmäßig so reich an Ammoniumverbindungen ist; der größte Theil der darin durchschnittlich enthaltenen 13 Procent Stickstoff hat diese Verbindungsform, und nur der kleinere Theil des Stickstoffs gehört anderen Verbindungen (noch unzersetzter Harnsäure, Guanin ꝛc.) an. Der ursprünglich stickstoffhaltige Bestandtheil der Vogelexcremente, welche den Guano geliefert haben, war Harnsäure. Noch leichter als diese ist der die stickstoffhaltigen Ausscheidungen des menschlichen Körpers und der Säugethiere repräsentirende Harnstoff zu derjenigen Umsetzung disponirt, wodurch der Stickstoff Ammoniakform annimmt; bei der Harnfäulniß verwandelt sich nämlich der Harnstoff unter Bindung der Elemente des Wassers einfach in kohlensaures Ammonium. Auch die stickstoffhaltigen Organbestandtheile des Thierkörpers (Fleisch, Blut, leimgebende Gewebe ꝛc.) selbst, ebenso die ähnlich zusammengesetzten Albuminatverbindungen in den pflanzlichen Stoffgemischen zersetzen sich bei der Fäulniß so, daß Ammoniak daraus wird. Wir setzen daher mit Recht voraus, daß aller animalisch vegetabilische Dünger, ebenso der Torf, die verschiedenen Moderarten und überhaupt alle Fäulniß- und

Verwesungsprodukte organischer Reste mehr oder minder ammoniakhaltig sind, und daß in den mit solchen Produkten imprägnirten Erdgemischen, also im gedüngten Boden und allem Erdreich, welchem sich auf irgend welche sonstige Art thierische und pflanzliche Stoffe beimischten, gleichfalls Ammoniakverbindungen vorkommen. Wie wenig aber das Ammoniak, welches aus solchen Quellen dem Boden zugeführt wird, der aus dem stickstoffhaltigen Material berechneten Menge nach für das im Boden wirklich vorhandene Quantum maßgebend sein kann, geht aus der Erwägung der auf Verminderung desselben hinwirkenden Umstände hervor, und es können uns daher die Versuchsresultate von den in verschiedenen Erden und unter verschiedenen Umständen gefundenen geringeren Ammoniakmengen nicht überraschen. Ein Theil des Ammoniaks geht, und zwar hauptsächlich als kohlensaure Verbindung, durch Verflüchtigung verloren. Ob dieser Ammoniakverlust constant sei und in welchem quantitativen Verhältniß er zu den Ammoniakmengen steht, welche der Boden aus der Luft theils unmittelbar absorbirt, theils durch die wässerigen Niederschläge zugeführt bekommt, darüber läßt sich noch nichts Genaues aussagen. Die nicht selten wirklich stattfindende Entwickelung ammoniakalischer Dämpfe aus dem Boden können wir direct nachweisen an der Färbung eines mit frisch bereiteter Hämatoxylinlösung oder mit dem Neßler'schen Reagens getränkten Streifens von schwedischem Filtrirpapier: exponiren wir solches Papier der Luft über stark gedüngtem Gartenland, so giebt sich an der eintretenden charakteristischen Färbung in der Regel die Gegenwart von Ammoniakdampf zu erkennen, während die gewöhnlichen Ackererden in dieser Beziehung ein nach den Umständen sehr wechselndes Verhalten darbieten: ein und dieselbe Erde zeigt in ihrer nächsten Umgebung das eine Mal keine Spur von Ammoniakreaction, während dieselbe zu andern Zeiten, und zwar nicht nur nach kurz zuvor stattgefundener Düngung, sondern auch ohne dieselbe, wenn etwa der Boden durch die Sonne stark erwärmt und ein gewisser Grad von Abtrocknung eingetreten war, beobachtet wird; Schulze hat sie unter solchen Umständen öfter dadurch hervorgerufen, daß das Reagenspapier an der untern Seite einer Glasplatte befestigt war, womit ein in den Boden eingebohrtes Loch bedeckt wurde. Diese Beobachtungen scheinen mit der anderweitig feststehenden Thatsache, daß der Gehalt der gewöhnlichen Bodenarten an Ammoniak sehr klein und von letzterem noch obendrein der größte Theil an stärkere Säuren gebunden ist, ferner, daß das Ammoniak von den thonigen Gemengtheilen des Bodens durch starke mechanische Adhäsion festgehalten wird, im Widerspruch zu stehen; es ist aber dagegen einerseits an das Vorhandensein von kohlensaurem Calcium in allen fruchtbaren Ackererden und an die zersetzende Einwirkung, welche dasselbe auf Ammoniaksalze beim Eintrocknen ihrer Lösung ausübt, wodurch aus dem nichtflüchtigen Ammoniaksalze kohlensaures Ammonium entsteht, andererseits daran zu erinnern, daß der durch Absorption festgehaltene Theil des Ammoniaks der Dampftension nicht vollkommen Widerstand leistet. Ein anderer Umstand, welcher die Menge des dem Boden zugeführten oder in ihm entstandenen Ammoniaks beständig vermindert,

ist die Umwandlung desselben in Salpetersäure; da an dieser Umwandlung auch das durch Absorption gebundene Ammoniak Antheil hat, salpetersaure Salze aber in solcher Weise nicht gebunden bleiben, vielmehr aus Erdgemischen durch Wasser leicht extrahirt werden können, so ist durch die Salpeterbildung der Stickstoff des Ammoniaks eben so sehr der Ueberführung in die Pflanzen wie der Auswaschung nach dem Untergrunde leichter zugänglich gemacht. Ammoniak und seine Salze werden unzweifelhaft auch direct von den Pflanzen aus dem Boden aufgenommen und dessen Ammoniakgehalt hierdurch vermindert. Unter Bedingungen, welche denen der Salpetersäurebildung in gewisser Beziehung entgegengesetzt sind, also namentlich bei beschränktem oder fehlendem Luftzutritt combinirt sich das Ammoniak mit verschiedenen stickstofffreien organischen Körpern zu eigenthümlichen Verbindungen, welche den Stickstoff nicht mehr als Ammoniak enthalten, da sie solches bei der Behandlung mit wässerigen Alkalien nicht entwickeln. P. Thénard, welcher ebenso wie unabhängig von ihm Schützenberger hierüber besondere Beobachtungen angestellt hat, wandte bei seinen Versuchen höhere Temperaturgrade (100° bis 150°) an, und zwar so, daß er diese Temperatur auf wässerige Gemische von Ammoniak mit Pflanzenfaser, Zucker ꝛc. längere Zeit einwirken ließ; die hierdurch erhaltenen stickstoffhaltigen humusartigen Produkte (von Thénard Düngersäuren genannt) erinnern aber an die Bestandtheile natürlicher Humusgemische, es dürfte daher mit Recht angenommen werden, auch bei gewöhnlicher Temperatur finde unter den Bedingungen, welchen jene Gemische ihr Entstehen verdanken, etwas Aehnliches statt. Mulder hat schon viel früher bei seinen Untersuchungen über die Humusstoffe auf den Stickstoffgehalt derselben und zugleich darauf aufmerksam gemacht, daß humusartige Verbindungen, aus Zucker oder überhaupt stickstofffreien organischen Stoffen künstlich dargestellt, Ammoniak sehr begierig binden und dasselbe nachher bei Behandlung mit Alkalien nicht wieder verlieren. Wir dürfen uns hierbei daran erinnern, daß der gewöhnliche Torf und ähnliche Modergemische, welche nicht vorzugsweise aus stickstoffarmem Holze hervorgegangen sind, in der Regel eine Stickstoffmenge entsprechend ungefähr 2 Procent der verbrennlichen Substanz enthalten; in einzelnen Fällen ist dieselbe selbst bis 4 Procent gesteigert. Je weiter der Vermoderungsproceß bei Abschluß der Luft fortschreitet, um so mehr verliert das Zersetzungsprodukt seine Löslichkeit in Alkalien und die Disposition zu der den Stickstoff für die Pflanzenernährung wieder aufschließenden Verwesung; Produkte dieser Art sind in der Steinkohle repräsentirt, gegensätzlich zu dem stickstoffhaltigen Humus des fruchtbaren Bodens.

Der wirkliche Ammoniakgehalt des Bodens ist Gegenstand der bereits oben erwähnten eingehenden vergleichenden Untersuchung gewesen, welche W. Knop und W. Wolf darüber angestellt haben. Im Widerspruche mit den Versuchsresultaten anderer Beobachter, welche die Menge des Ammoniaks zwischen 0,005 und 0,02 Procent schwankend gefunden hatten, konnten sie sowohl in unbebaut gebliebener Gartenerde wie in cultivirtem Ackerboden nur einige Millionstel (ungefähr 0,00095 Procent)

nachweisen. Dieser Ammoniakgehalt erlitt weder bei dem unbebaut gebliebenen Gartenboden durch den Ammoniakgehalt des den Sommer über darauf fallenden Regens einen nachweisbaren Zuwachs, noch bei dem mit Kartoffeln bestandenen Boden durch die Vegetation eine Verminderung. In 6 Fuß Tiefe enthielt der Boden keine nachweisbare Spur von Ammoniak mehr, und die aus dieser Tiefe kommenden Wässer erweisen sich gleichfalls ammoniakfrei. Die zahlreichen Folgerungen, welche aus sämmtlichen auf den Ammoniakgehalt des Bodens bezüglichen zahlreichen Versuchen gezogen werden, bieten schon dadurch, daß mancherlei dahin gehörige wichtige Fragen angeregt werden, viel Belehrung dar, wenn sie auch bei weiterer Prüfung vielfach berichtigt oder modificirt werden sollten.

§. 239. Das Vorkommen von Ammoniak in den Pflanzen ist längst bekannt, aber darauf bezügliche genauere Quantitätsbestimmungen sind erst in der neuen Zeit vorgenommen worden, besonders in Verbindung mit der Erörterung der Frage über die Bedeutung des Ammoniaks, gegenüber derjenigen der Salpetersäure, für die pflanzliche Ernährung. Werden Pflanzentheile oder Pflanzensäfte mit wässerigen Alkalien erhitzt, so beobachtet man stets eine deutliche Ammoniakentwickelung; wie viel aber von dem so auftretenden Ammoniak als solches, d. h. an eine organische oder unorganische Säure gebunden in der Pflanze enthalten war, oder erst durch zersetzende Einwirkung des Alkalis auf einen eiweißartigen Bestandtheil des organischen Stoffgemisches gebildet wurde, läßt sich nicht entscheiden. Es muß daher zur Nachweisung des schon präformirt gewesenen Ammoniaks ein Verfahren eingeschlagen werden, welches die Neubildung von Ammoniak aus andern Stickstoffverbindungen ausschließt. Ein solches besteht einfach darin, daß man das zu untersuchende organische Stoffgemisch nicht mit wässeriger, sondern mit weingeistiger Kalilösung der Destillation unterwirft. Nach diesem Verfahren sind von Hosäus in Jena (Zeitschr. für deutsche Landwirthe 1864 Heft 11 und 1865 Heft 4) eine Anzahl von quantitativen Ermittelungen des Ammoniakgehaltes verschiedener Pflanzen vorgenommen und daneben der Salpetersäuregehalt derselben Pflanze, mittelst Umwandlung der Salpetersäure in Ammoniak durch Zinkfeile in Contact mit Eisen und in alkoholischer Kalilösung, bestimmt worden. Die erste Versuchsreihe umfaßte eine Anzahl Pflanzen, welche theils im frischen Zustande, theils lufttrocken untersucht wurden. Die Resultate sind in folgender tabellarischer Zusammenstellung enthalten:

Name der Pflanze	100 Theile der grünen Pflanze enthalten		100 Theile der trocknen Pflanzensubstanz enthalten		Aequivalentverhältniß zwischen dem vorhandenen Ammoniak u. der Salpetersäure	
	Ammoniak	Salpeters.	Ammoniak	Salpeters.	Ammoniak	Salpeters.
Borago officinalis						
Wurzel	0,106	0,675	0,689	4,721	1	2,0
Stengel	0,159	1,581	1,382	10,269	1	2,3
Blätter	0,053	0,506	0,284	2,720	1	3,0
(völlig entwickelte Pflanzen)						
Helleborus niger						
Wurzel	0,106	0,337	0,302	1,028	1	1
Stengel	0,318	0,337	1,458	1,545	3	1
Blätter	0,159	0,168	0,485	0,512	3	1
(völlig entwickelte Pflanzen)						
Helleborus viridis						
Wurzel	0,159	0,337			1	1
Stengel	0,318	0,337			3	1
Blätter	0,159	0,168			3	1
(völlig entwickelte Pflanzen)						
Onobrychis sativa (Esparsette) Kraut	0,265	0,168			5	1
Wurzel . . .	0,159	0,08			6	1
(junge kräftige Nachtriebe)						
Rumex sanguineus						
Wurzel	0,159	0,506			1	1
Stengel	0,106	0,168			2	1
Blätter	0,106	0,337			1	1
(junge kräftige Nachtriebe)						
Brassica Napus (Raps)						
Wurzel	0,212	0,421			1,6	1
Blätterstiele . . .	0,265	0,506			1,7	1
Blätter	0,159	0,337			1,5	1
(junge kräftige Nachtriebe)						
Lepidium sativum						
Kraut	0,159	1,012	1,59	10,12	1	2
Chelidonium majus						
junges Kraut von Ende April	0,159	0,337			1,5	1
Colchicum autumnale						
j. Kraut von Ende April	0,079	0,252			1	1
Iris germanica						
Wurzel	0,053	0				
Blätter	0,106	0				
(Anfang November aus dem Garten entnommen)						
Allium Porrum						
Zwiebel	0,185	0				
Blätter	0,159	0				
(Anfang Novbr. aus dem Garten entnommen)						
Allium sativum						
käufliche Zwiebel .	0,079	0				
Allium Cepa						
käufliche Zwiebel .	0,053	0				

Name der Pflanze	100 Theile der grünen Pflanze enthalten		100 Theile der lufttrocknen Pflanzensubstanz enthalten		Aequivalentverhältniß zwischen dem vorhandenen Ammoniak u. der Salpetersäure	
	Ammoniak	Salpeters.	Ammoniak	Salpeters.	Ammoniak	Salpeters.
Nicotiana rustica						
Kraut			0,371	0,863	1	1
Same			0,318	0,337	. . 3	1
Hyoscyamus niger						
Kraut			0,591	1,256	1,46	1
Same			0,318	0,337	3	1
Datura Stramonium						
Kraut			0,717	2,193	1,3	1
Same			0,310	0,337	3	1
Kopfklee, mit Gyps gedüngt, ganze Pflanze blühend			0,212	0,337	2	1
Kopfklee, mit Knochenmehl gedüngt, ganze Pflanze blühend			0,212	0,506	2	1,5
Kopfklee, mit Superphosphat gedüngt, ganze Pflanze blühend . .			0,212	0,506	2	1,5
Kopfklee, mit Torferde gedüngt, ganze Pflanze blühend			0,212	0,337	2	1
Kopfklee, mit Kaliwasserglas gedüngt, ganze Pflanze blühend . .			0,265	0,168	5	1
Kopfklee, ungedüngt .			0,212	0,337	2	1
Kopfklee, ungedüngt .			0,265	0,168	5	1
weiße Rüben . . .	0,106	0,337			1	1
Zuckerrüben	0,053	0,252			1	1,5
gewöhnliche Futterrüben	0,106	0,252			2	1,5
Kartoffeln, Knollen .	0,079	0,168			1,5	1
" Keime . .	0,079	0,168			1,5	1
Weizen (Körner) . .			0,318	1,350	3	4
Weizen nach 8tägiger Keimung			0,583	1,180	11	7
Weizen nach 14tägiger Keimung			0,397	0,844	1,5	1
Roggen (Körner) . .			0,318	1,012	1	1
Roggen nach 8täg. Keim.			0,425	0,844	8	5
Roggen nach 14täg. Keim.			0,238	0,625	4,5	4
Gerste (Körner) . . .			0,265	0,084	10	1
Gerste nach 8täg. Keimung			0,318	0,421	2,4	1
Gerste nach 14täg. Keim.			0,212	0,506	4	3
Hafer (Körner) . . .			0,238	0,084	9	1
Hafer nach 8täg. Keimung			0,318	0,337	3	1
Hafer nach 14täg. Keimung			0,265	0,421	2	1
Linsen (Samen) . .			0,425	0,168	8	1
Linsen nach 8tägiger Keimung			0,450	0,253	5,66	1
Linsen nach 14tägiger Keimung			0,370	0,337	3,5	1

Die zweite Versuchsreihe desselben Beobachters bezweckte die Ermittelung des Ammoniak- und des Salpetersäuregehaltes einer und derselben Pflanze in verschiedenen Stadien ihrer Entwickelung. Die Pflanzen wurden immer von demselben Felde entnommen und von 4 zu 4 Wochen untersucht. Während der ersten Entwickelungszeit, so lange als die einzelnen Theile der Pflanze nicht völlig ausgebildet waren, wurden sie als Ganzes verwendet, später die einzelnen Organe (als Blätter, Stengel, Aehre) von einander geschieden.

Name der Pflanze	100 Theile der grünen Pflanze enthalten		100 Theile der trocknen Pflanze enthalten		Aequivalentverhältniß zwischen dem vorhandenen Ammoniak u. der Salpetersäure	
	Ammoniak	Salpeters.	Ammoniak	Salpeters.	Ammoniak	Salpeters.
Roggen, ganze Pflanze vom 28. April . .	0,132	0,168	0,528	0,672	2,5	1
Roggen, Blätter vom 28. Mai	0,159	0,168	0,512	0,514	3	1
Roggen, Stengel vom 28. Mai	0,106	0,168	0,493	0,781	2	1
Roggen, Aehren vom 28. Mai	0,185	0,252	0,698	0,950	3,5	1,5
Roggen, Blätter vom 28. Juni	0,106	0,168	0,220	0,350	2	1
Roggen, Stengel vom 28. Juni	0,053	0	0,116	0	—	—
Roggen, Aehren (in der Blüthe) vom 28. Juni	0,132	0	0,310	0	—	—
Roggen, fast reife Körner vom 28. Juli . .	0,185	0,252	0,284	0,398	3,5	1,5
Roggen, Aehren vom 28. Juli	0,079	0,421	0,121	0,694	1,5	2,5
Roggen, Spelzen vom 28. Juli	0,053	0,252	0,081	0,391	1	1,5
Roggen, Stengel vom 28. Juli	0,100	0,337	0,126	0,518	1	1
Weizen, ganze Pflanze vom 29. April . .	0,106	0,168	0,481	0,763	2	1
Weizen, ganze Pflanze vom 29. Mai . .	0,079	0,252	0,316	1,008	1	1
Weizen, Aehre (in der Blüthe) vom 29. Juni	0,079	0,168	0,246	0,525	1,5	1
Weizen, Stengel vom 29. Juni	0	0,168	0	0,480	—	—
Weizen, Blätter vom 29. Juni	0,106	0,252	0,294	0,700	2	1,5
Weizen, Aehren (fast reif) vom 29. Juli . .	0,053	0,506	0,096	0,915	1	3
Weizen, Stengel vom 29. Juli	0	0,168	0	0,305	—	—
Weizen, Blätter vom 29. Juli	0,106	0,168	0,192	0,305	2	1
Weizen, Körner (völlig reif) vom 10. Aug.	0,212	0,421	0,341	0,679	4	2,5

Name der Pflanze	100 Theile der grünen Pflanze enthalten		100 Theile der trocknen Pflanze enthalten		Aequivalentverhältniß zwischen dem vorhandenen Ammoniak u. der Salpetersäure	
	Ammoniak	Salpeters.	Ammoniak	Salpeters.	Ammoniak	Salpeters.
Weizen, Aehren vom 10. Aug.	0,132	0,589	0,212	0,950	2,5	3,5
Weizen, Spelzen vom 10. Aug.	0,079	0,252	0,085	0,406	1	1
Weizen, Stengel vom 10. Aug.	0,053	0,252	0,127	0,406	1	1
Gerste, ganze Pflanze vom 26. Mai . .	0,132	0,421	0,694	2,215	1	1
Gerste, Aehren (in der Blüthe) v. 28. Juni	0,026	0,084	0,192	0,323	1	1
Gerste, Blätter vom 28. Juni	0,106	0	0,353	0	—	—
Gerste, Stengel vom 28. Juni	0	0	0	0	—	—
Gerste, Aehren (der Reife nahe) vom 28. Juli	0	0,084	0	0,152	—	—
Gerste, Blätter vom 28. Juli	0,212	0	0,385	0	—	—
Gerste, Stengel vom 28. Juli	0,079	0,084	0,143	0,152	3	1
Gerste, Körner (reif) vom 16. Aug.	0,159	0,168	0,265	0,280	3	1
Gerste, Stengel vom 16. Aug.	0,053	0	0,088	0	—	—
Hafer, ganze Pflanze v. 30. Mai	0,132	0,421	0,786	2,500	1	1
Hafer, ganze Pflanze v. 30. Juni	0,053	0	0,189	0	—	—
Hafer, Körner (noch unreif) vom 30 Juli .	0,026	0,084	0,083	0,270	1	1
Hafer, Blätter vom 30. Juli	0,053	0	0,132	0	—	—
Hafer, Stengel vom 30. Juli	0,053	0	0,176	0	—	—
Hafer, Körner (fast reif) vom 17. Aug. . .	0,132	0,084	0,232	0,147	2,5	1,5
Hafer, Stengel vom 17. Aug.	0,079	0	0,147	0	—	—
Chelidonium majus, (ganze Pflanze) vom 19. April	0,158	0,337	0,987	2,106	3	2
Chelidonium majus, Blätter vom 23. Mai	0,158	1,012	0,632	4,048	1	2
Chelidonium majus, Stengel vom 23. Mai	0,106	1,940	0,706	5,173	1	5,75
Chelidonium majus, Blätter vom 22. Juni	0,156	0,675	0,752	3,209	3	4

Name der Pflanze	100 Theile der grünen Pflanze enthalten .		100 Theile der trocknen Pflanzensubstanz enthalten		Aequivalentverhältniß zwischen dem vorhandenen Ammoniak u. der Salpetersäure	
	Ammoniak	Salpeters.	Ammoniak	Salpeters.	Ammoniak	Salpeters.
Chelidonium majus. Stengel vom 22. Juni	0	0,506	0	2,594	—	—
Chelidonium majus, junge Schötchen vom 22. Juni	0,132	0,337	0,694	1,800	2,5	2
Chelidonium majus, Blätter vom 24. Juli	0,079	0,421	0,464	2,476	1,5	2,5
Chelidonium majus, Stengel vom 24. Juli	0,026	0,337	0,144	1,872	1	4
Chelidonium majus, Schoten vom 24. Juli	0,053	0,421	0,212	1,684	1	2,5
Chelidonium majus, Blätter und Stengel vom 28. Oct. . .	0,185	0,252	0,770	1,050	2,333	1
Colchicum autumnale, ganze Pflanze vom 26. April	0,079	0,252	0,405	1,292	1	1
ganze Pflanze vom 28. Mai	0,079	0,421	0,405	2,158	1,5	2,5
Blätter v. 28. Juni	0	0,084	0	0,336	—	—
Samen (unreif) vom 28. Juni	0,052	0,337	0,132	0,841	1	2
Samenkapseln vom 28. Juni	0	0,084	0	0,247	—	—
Stengel und Blätter vom 15. Juli . .	0,079	0	0,262	0	—	—
Samen (reif) vom 15. Juli	0,106	0,337	0,169	0,539	1	1
Samenkapseln vom 15. Juli	0,053	0,084	0,088	0,140	2	1
Blüthen vom 28. Oct.	0,132	0	0,713	0	—	—
Allium Cepa, Blätter im Juni .	0,079	0,337			1,5	2
Zwiebel im Juni .	0,106	0,168			2	1
Blätter im October	0,106	0			—	—
Zwiebel im October	0,053	0			—	—
Allium Porrum, Blätter im Juni .	0,106	0,252			1	0,75
Zwiebel im Juni .	0,159	0,252			1,666	1
Blätter im October	0,159	0			—	—
Zwiebel im October	0,185	0			—	—
Iris germanica, Blätter im Juni .	0,079	0,252			1	1
Knollen im Juni .	0,106	0,084			4	1
Blätter im October	0,079	0			—	—
Knollen im October	0,079	0			—	—

Aus diesen wichtigen Versuchen lassen sich vielerlei einzelne Folgerungen ziehen; es darf deshalb auf die Originalabhandlung verwiesen werden. Ein gewisses typisches Verhältniß des Vorkommens von Ammoniak in verschiedenen Pflanzen und seiner Vertheilung auf die verschiedenen Organe einer Pflanze, ebenso in verschiedenen Entwickelungsstadien, ist nicht zu verkennen, so daß es fast scheint, als spreche sich hierin eine große Unabhängigkeit von dem Ammoniakgehalte des der Pflanze aus dem Boden zugeführten rohen Nahrungssaftes aus. Zu bedauern ist, daß die Versuche nicht durch eingehende und vergleichende Ermittelung des Ammoniak- und Salpetersäuregehaltes des Bodens, welchem die betreffenden Pflanzen entnommen waren, ergänzt sind. Auch liegt die Frage nahe: an welche Säuren das Ammoniak in den Fällen, wo ein typisches Verhältniß seiner Menge stark hervortritt, gebunden, ob es namentlich in solchen Fällen als phosphorsaures Ammonium-Magnesium vorhanden sei. Es handelt sich ferner wesentlich um die Wechselbeziehungen zwischen Ammoniak und Salpetersäure in den lebenden Pflanzen. Aus den äußerst zahlreichen zur Erörterung dieser Fragen angestellten Versuchen geht soviel hervor, daß der Stickstoff von den Pflanzen sowohl in der Form von Ammoniak als Salpetersäure aufgenommen werden kann. Während die Pflanzen alle Nahrung durch die Wurzeln aufnehmen, können sie doch durch die Blätter geringe Mengen kohlensaures Ammonium der Luft entziehen; es genügt aber die auf diese Weise aufgenommene Stickstoffmenge nicht zu ihrer vollständigen Ernährung. — Aus der durch alle Versuche erwiesenen Nothwendigkeit einer Stickstoffzufuhr für die Pflanzen werden wir gezwungen, alle Stoffgemische, welche Ammoniak enthalten oder in denen dasselbe sich fortgesetzt bildet, als Düngmaterialien hoch in Ehren zu halten und für jeden der Düngung überhaupt bedürftigen Boden zu verwerthen; wir werden ängstlich darauf Bedacht zu nehmen haben, daß der thierische Mist und alle sonstigen uns disponiblen ammoniakalischen Düngstoffe weder durch Verflüchtigung noch durch Auswaschung einen Verlust an Ammoniak erleiden. Welche Maßnahmen für diesen Zweck in jedem besonderen Falle die wichtigsten seien, wird aus den obwaltenden Umständen häufig nach festen wissenschaftlichen Normen mit Sicherheit beurtheilt werden können, nicht selten jedoch wird der Landwirth durch das den Reinertrag betreffende Rechenexempel oder durch Rücksicht auf den ganzen Wirthschaftsbetrieb genöthigt sein, auf gewisse, die Bindung des Ammoniaks am besten motivirende Operationen zu verzichten. Letztere werden im Folgenden, später beim Gyps und bei anderen Gelegenheiten zu näherer Erörterung kommen.

Im Thierkörper scheinen Ammoniakverbindungen mehr zufällige oder pathologisch auftretende als wesentliche Bestandtheile zu sein, wenigstens hat bis jetzt noch in keinem einzigen Falle eine normale Betheiligung desselben an vitalen Processen nachgewiesen werden können. Es kommen zunächst schon alle diejenigen Ammoniaksalze, welche in der Nahrung enthalten waren, in Betracht, und wird an denselben zu ermitteln sein, ob und welche Metamorphose sie beim Durchgang durch den Körper

erleiden; aber auch aus den organischen Stickstoffverbindungen der Nahrung und der sich umsetzenden Körpersubstanz entsteht immer eine große Menge von Ammoniak, welche wir bald nur spurenweise, bald in deutlicher hervortretenden Mengen dem Harn, den Entleerungen des Darmkanals und den sogenannten Respirationsprodukten (Harn, Schweiß ꝛc.) beigemischt finden. Der in dieser Form aus dem Körper austretende Theil des chemisch gebundenen Stickstoffes ist freilich immer nur verschwindend klein gegen den Harnstoff und die diesem physiologisch gleichwerthigen Bestandtheile der Excrete. Die Spuren von kohlensaurem Ammonium in der Expirationsluft betragen nach den zuverlässigen Versuchen von Reuling nicht nachweisbar mehr, als in der eingeathmeten Luft enthalten war. Bei einigen schweren Krankheiten enthält das Blut zuweilen geringe Mengen kohlensauren Ammoniums. Letzteres Salz kann auch in der Harnblase aus Harnstoff entstehen, wenn der betreffende Fermentationsproceß schon vor der Entleerung des Harns zur Wirkung kommt. Die alkalische Beschaffenheit des normalen Urins der Pflanzenfresser rührt von kohlensaurem Kalium und kohlensaurem Natrium her, sehr bald aber tritt in dem entleerten Urin die ammoniakalische Fäulniß ein, wodurch der Harnstoff zu kohlensaurem Ammonium wird; letzteres auf solche Weise gebildet, bedingt hauptsächlich den stark ammoniakalischen Geruch des Schaf- und Pferdemistes, welcher uns auf die Nothwendigkeit der Anwendung von Mitteln zur Bindung des Ammoniaks hinweist, damit dasselbe weder unseren Feldern verloren gehe, noch die Augen und Respirationsorgane des im geschlossenen Stallraum aufgestellten Viehes schädlich afficire. Auch die Darmentleerungen enthalten Stickstoffverbindungen, welche bei der Fäulniß Ammoniak geben; obschon aber die gesammte in den Fäces enthaltene Stickstoffmenge um die Hälfte bis auf das Doppelte und noch mehr größer ist, als im Urin, so geht doch bei jenen der Zersetzungsproceß in einer solchen Weise vor sich, daß ein verhältnißmäßig nur kleiner Theil des Fäces-Stickstoffs zu kohlensaurem Ammonium wird. Wollen wir daher die Ammoniakmenge veranschlagen, welche im äußersten Falle sich aus dem thierischen Dünger verflüchtigen könnte, wenn also weder die Streumaterialien mit ihren Verwesungsprodukten noch Wasser oder was sonst für gewöhnlich, und bei dem Miste verschiedener Thiere in so ungleichem Grade, zur Bindung mitwirkt, betheiligt wären, so werden wir die durch den Harn täglich entleerten Stickstoffmengen der Rechnung zu Grunde legen, und daher für Pferde und Rindvieh in runder Summe 30 bis 50, für Schafe 5 bis 7, für Schweine 5 bis 10 Gramm Ammoniak annehmen dürfen. Phosphorsaures Ammonium-Magnesium bildet sich nicht selten, wahrscheinlich aber immer nur pathologisch im Thierkörper, und tritt daher, z. B. als Hauptbestandtheil der Darmconcretionen bei Pflanzenfressern, auch in Blasensteinen und überall da, wo innerhalb des Organismus Fäulnißprocesse obwalten, auf; aus menschlichem Urin scheidet es sich mit eintretender ammoniakalischer Fäulniß ab.

§. 240. Ueber die Bildung des Ammoniaks ist schon bei Besprechung seines Vorkommens in der Natur Einiges gesagt. Sowohl

nach den Materialien, aus denen es entsteht, als nach den Bedingungen, welche dabei mitwirken, waltet eine große Mannigfaltigkeit ob. Die erste und zugleich agriculturchemisch höchst wichtige Frage ist: ob es durch directes Zusammentreten seiner Elementarbestandtheile, also aus freiem Stickstoff und Wasserstoff entstehen könne? Ohne Mitwirkung anderer Körper ist es bisher auf keine Weise gelungen, beide Gase mit einander zu verbinden: weder hohe Temperatur noch starke Zusammendrückung des der Zusammensetzung des Ammoniaks entsprechenden Gemenges von 1 Maß Stickstoffgas und 3 Maß Wasserstoffgas brachte auch nur den kleinsten Theil desselben zum Verschwinden. Dagegen hat schon Th. de Saussure beim Verbrennen eines Gemenges von überschüssigem Wasserstoff mit Sauerstoffgas und Stickstoffgas die Bildung von salpetersaurem Ammonium nachgewiesen, und H. Davy beobachtete bei der Einschaltung von lufthaltigem, im Uebrigen aber reinem Wasser in den Kreis einer Volta'schen Säule am positiven Pole das Auftreten von Salpetersäure, am negativen Pole Ammoniak. Die Saussure'sche Beobachtung läßt sich mit den bei der Salpetersäure über deren Entstehung aus einem Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff, durch welches der elektrische Funke hindurchschlägt, ausführlich besprochenen Thatsachen in Zusammenhang bringen, wenn man dabei weiter in Betracht zieht, wie Oxyde des Stickstoffs mit überschüssigem Wasserstoff erhitzt Ammoniak geben; es könnte also der Vorgang als in den auf einander folgenden Stadien von zuerst entstehender Salpetersäure und darauf folgender partieller Zersetzung der letzteren mit Wasserstoff stattfindend, aufgefaßt werden. Die Bildung von Ammoniak durch atmosphärische Vorgänge ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen und steht außer Zweifel, wenn auch die Ansichten über die Art dieser Vorgänge noch getheilt sind. Ein großer Theil des in der Luft enthaltenen Ammoniaks ist als salpetrigsaures Salz vorhanden, welches letztere sich, wie schon früher bemerkt, nach Schönbein bei der Verdunstung von Wasser bildet. Ein weiteres Eingehen auf diese Verhältnisse muß hier unterbleiben.

Die Bildung von Ammoniak aus Oxyden des Stickstoffs durch hinreichende Menge von Wasserstoffgas kann auf verschiedene Weise vermittelt werden: Stickoxyd oder Untersalpetersäuredampf mit überschüssigem Wasserstoffgas auf Platinschwamm geleitet, bringt diesen zum Erglühen, und aller Stickstoff wird zu Ammoniak; ein Gemenge von Stickoxydulgas und Wasserstoffgas mit Platinschwamm in Berührung gebracht, bleibt bei gewöhnlicher Temperatur ungeändert, wird aber der Platinschwamm erwärmt, so bildet sich reichlich Ammoniak. Auch Erhitzen von Oxyden des Stickstoffs mit Wasserstoff genügt zur Ammoniakbildung, diese findet aber reichlicher statt, wenn man das gasförmige Gemenge durch glühende Röhren leitet, welche mit Bimssteinpulver oder noch besser mit Eisenoxyd locker angefüllt sind. Hierher gehört auch die reichliche Ammoniakbildung bei der Berührung von Wasserstoffgas mit erhitzten salpetersauren oder salpetrigsauren Salzen.

Sowohl der Stickstoff als der Wasserstoff wirken im status nascendi auf einander, so daß sie sich zu Ammoniak verbinden, wenn feuchtes

Stickoxydgas oder der feuchte Dampf eines der höhern Oxyde des Stickstoffs über glühende Eisenfeile geleitet wird; ebenso wenn sie bei gewöhnlicher Temperatur mit Zink, Eisen, überhaupt mit Metallen in Berührung sind, welche mit wässerigen Säuren Wasserstoff entwickeln. Setzt man noch eine andere stärkere Säure zu dem Gemisch von wässeriger Salpetersäure und Zink oder Cadmium, Eisen, Zinn, Aluminium ꝛc., oder ist bei einem gewöhnlichen Wasserstoffentwickelungsgemisch (wässeriger Schwefelsäure oder Salzsäure und Zink ꝛc.) ein salpetersaures Salz, so kann bei gehörigem Verdünnungsgrade des Gemisches und wenn Erwärmung, überhaupt zu lebhafte Einwirkung vermieden wird, und sowohl die Säure als das Metall gegen die vorhandene Salpetersäure in hinreichendem Ueberschusse vorhanden sind, der Proceß so verlaufen, daß sämmtlicher Stickstoff der Salpetersäure zu Ammoniak wird, welches an die Säure gebunden bleibt, und daß, so lange diese Umwandlung vor sich geht, die Auflösung des Metalls ohne Wasserstoffentwickelung geschieht. Auf dies Verhalten gründet sich eine von Schulze angegebene Methode zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure. Beispiele der Bildung von Ammoniak aus Salpetersäure wären noch mehrere anzuführen, es möge hier nur noch daran erinnert werden, daß unter Umständen in der Zersetzung begriffene organische Substanzen auf salpetersaure Salze so einwirken können, daß der Stickstoff der Salpetersäure hierbei Ammoniakform annimmt, ein Vorgang, welcher in agronomischer Beziehung schon darum wichtig ist, weil er die den tieferen Bodenschichten zugeführten oder überhaupt bei Abschluß der Luft mit Fäulnißgemischen in Berührung befindlichen salpetersauren Salze betrifft.

Zu den Stickstoffverbindungen, welche besonders geeignet sind, sich zu Ammoniak umzusetzen, gehört das Cyan: unter den Produkten der freiwilligen Zersetzung des freien Cyans in wässeriger Lösung ist (neben Kohlensäure, Oxalsäure, Blausäure und Harnstoff) Ammoniak enthalten. Blausäure zersetzt sich mit den Elementen des Wassers durch Einwirkung mäßig starker Schwefelsäure oder Salzsäure in Ammoniak und Ameisensäure; dieselbe Zersetzung erleidet sie durch fixe Alkalien in der Hitze; auch schon sich selbst überlassen zersetzt sie sich so, daß dabei Ammoniak entsteht. Alle Cyanmetalle geben bei Gegenwart von Wasser erhitzt Produkte, unter denen sich Ammoniak befindet; die Cyanverbindungen der Alkalimetalle zerfallen schon bei längerem Kochen der wässerigen Lösung vollständig in Ammoniak und ameisensaures Alkali. Cyansäure giebt mit Wasser gleichfalls Ammoniak; wird sie aus wässeriger Lösung durch eine stärkere Säure abgeschieden, so zerfällt sie alsbald und zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur zum Theil in Kohlensäure und Ammoniak, ein anderer Theil bleibt dabei unzersetzt, indem er sich mit dem gebildeten Ammoniak verbindet, ein dritter Theil scheidet sich in Cyamelid verwandelt in weißen Flocken ab.

Aus den organischen Stickstoffverbindungen entsteht Ammoniak durch vielerlei Veranlassungen. Es möge genügen, hier daran zu erinnern, daß bei allen Zersetzungen, welche in die Kategorie der Gährung, Fäulniß, Verwesung, Vermoderung, überhaupt der sogenannten Selbstentmischung

gehören, die relativen Mengen des Ammoniakform annehmenden Stickstoffs nach der Art der in Zersetzung begriffenen Substanz, nach den begleitenden Verbindungen und sonstigen mitwirkenden Umständen sehr verschieden ist. Auch bei der trocknen Destillation nimmt ein mehr oder minder großer Theil des Stickstoffs Ammoniakform an, wie sich u. a. in dem sogenannten Ammoniakwasser der Gasanstalten und besonders in dem reichen Gehalte der Destillationsprodukte von stickstoffreichen thierischen Substanzen (getrocknetem Blut, Fleisch, Hornsubstanz, Lederabfällen ꝛc.) an kohlensaurem Ammonium ausspricht. Durch geeignetes Erhitzen mit Alkalihydrat ist es möglich, sämmtlichen in organischen Verbindungen enthaltenen Stickstoff in Ammoniak überzuführen; es beruht hierauf das bekannte Verfahren der quantitativen Bestimmung des Stickstoffs in organischen Verbindungen oder Stoffgemischen.

§. 241. Die Darstellung des Ammoniaks beruht auf der Zersetzung von Ammoniumsalzen mittelst einer starken Basis, als welche gewöhnlich Aetzkalk dient. Der chemische Vorgang ist z. B. bei der Anwendung von Chlorammonium folgender:

$$\underset{\text{Chlorammonium}}{2\,(NH_4\,Cl)} + \underset{\text{Kalk}}{Ca\,O} = \underset{\text{Ammoniak}}{2\,NH_3} + \underset{\text{Chlorcalcium}}{Ca\,Cl_2} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2\,O}$$

Um trockenes Ammoniakgas darzustellen, erhitzt man, unter Vermeidung zu hoher Temperatur, ein inniges Gemenge von feingepulvertem Salmiak mit der doppelten Gewichtsmenge pulverisirtem gebranntem Kalk in einer Retorte mit tubulirter Vorlage; in letzterer verdichten sich Wasserdampf und etwa mit fortgerissene feste Theile; aus der Vorlage leitet man das Ammoniakgas durch ein mit gekörntem Kalihydrat oder gebranntem Kalk oder Natron-Kalk, welcher zuvor durch starkes Erhitzen möglichst entwässert war, gefülltes Rohr und sammelt es über Quecksilber an. Auch durch gelindes Erwärmen von möglichst concentrirter wässeriger Ammoniaklösung und Trocknen des Dampfes mittelst Aetzkalk oder Alkalihydrat läßt sich Ammoniakgas erhalten. Zu einzelnen Versuchen, wo kleinere Mengen ausreichen, empfiehlt sich die Benutzung von mit Ammoniak gesättigtem Chlorsilber, welches beim Erhitzen gegen 120° das Ammoniak abgiebt.

Das gewöhnliche zu chemischen Experimenten dienende flüssige Ammoniak (Ammoniakflüssigkeit, Salmiakgeist) ist eine wässerige Lösung von Ammoniakgas. Die Darstellung dieser Flüssigkeit besteht einfach darin, daß man das aus einem erhitzten Gemenge von Salmiak und Kalk entwickelte Gas zur Absorption in Wasser leitet. Für die praktische Ausführung handelt es sich aber um Ermittelung des richtigsten Verhältnisses, wonach Kalk und Salmiak zu mischen sind, ferner ob und wie viel Wasser dem Gemenge beizufügen sei, und wie die Menge des zur Absorption dienenden Wassers gegen jenes Gemisch zu normiren sei. Die der obigen Gleichung entsprechende Menge von Kalk, nach dem Gewicht zu 52,3 auf 100 Salmiak sich berechnend, ist schon wegen der unvollkommenen Reinheit des Kalkes nicht ausreichend, sodann weil er, selbst in feinpulverisirter Form angewandt, nicht mit dem Salmiak in vollkommene Berührung kommt, besonders aber auch, weil sich, wenn

beide Körper auf einander wirken, zuerst ein basisches Chlorcalcium, eine Verbindung von Chlorcalcium mit Calciumoxyd bildet, in welcher das letztere erst bei höherer Temperatur auf Salmiak wirkt; hiernach würden auf 100 Theile Salmiak 104,6 Kalk erforderlich sein. Als ein durch jene Betrachtungen motivirtes und praktisch erprobtes Verhältniß dürfen wir ungefähr $1^1/_2$ Theile Kalk auf 1 Theil Salmiak annehmen. Der Zusatz von Wasser zu dem Gemisch geschieht, um die gegenseitige Einwirkung der Gemengtheile zu unterstützen; ein Theil des verwendeten Wassers kann dazu dienen, den Kalk vor der Mengung mit dem Salmiak zu staubigem Kalkhydrat zu löschen; zu dem Gemenge setzt man dann noch so viel Wasser hinzu, daß dessen Menge derjenigen des Salmiaks etwa gleich ist; eine größere Menge von Wasser bringt verschiedene Uebelstände mit sich. Die Menge des vorzulegenden Wassers muß mindestens ausreichen, um alles sich entwickelnde Ammoniak absorbiren zu können; da das wässerige Ammoniak, wie man es meistens anwendet, weit verdünnter ist, als dem Maximum der bei gewöhnlicher Temperatur möglichen Concentration entspricht, so kann die Menge des Absorptionswassers mindestens das Doppelte von dem Gewichte des verbrauchten Salmiaks betragen. Als Behälter, worin die das Ammoniak gebende Mischung sich befindet, dienen zur Darstellung im kleinern Maßstabe gläserne Kolben oder Retorten, für größeren oder fabrikmäßigen Betrieb gußeiserne Gefäße mit entsprechender Einrichtung zum Füllen und Entleeren und einem seitlichen Tubulus zur Ableitung des Dampfes. Die nöthige Erhitzung geschieht bei Glasgefäßen im Sandbade, bei eisernen über freiem Feuer. Zwischen das Absorptionsgefäß und den Entwickelungsapparat wird eine nur wenig Wasser enthaltende Vorlage eingeschaltet, damit das Ammoniakgas vor seinem Eintreten in das Absorptionswasser die etwa mit übergerissenen Theile der Mischung erst abgebe. Die Vorlage wird mit Rücksicht auf die Volumvermehrung des Absorptionswassers nur zu $^2/_3$ mit letzterem gefüllt. Das Entbindungsrohr ist bis auf den Boden der Vorlage zu führen, da das wässerige Ammoniak leichter ist als Wasser.

Eigenschaften des Ammoniaks. Bei gewöhnlicher Temperatur und unter dem Druck der Atmosphäre ist das Ammoniak gasförmig, von 0,5896 spec. Gewicht, welche mit den Resultaten der directen Bestimmung nahe übereinstimmende Zahl sich berechnet als die Hälfte von der Summe des spec. Gewichts des Stickstoffs (0,97134) und des Dreifachen vom spec. Gewicht des Wasserstoffs ($3 \times 0{,}0693$), so daß also in dem Ammoniakgase die Bestandtheile auf die Hälfte des ihnen im freien Zustande zukommenden Volums verdichtet sind. Dies bestätigt sich auch in der Volumsverdoppelung, welche das Ammoniakgas erleidet, wenn es durch fortgesetztes Hindurchschlagen des elektrischen Funkens in seine Elementarbestandtheile zersetzt wird. Das Gas ist farblos, von durchdringendem Geruch und alkalischem Geschmack, wirkt nicht ätzend. Seine spec. Wärme, diejenige des Wassers = 1 gesetzt, ist = 0,508; das Lichtbrechungsvermögen, dasjenige der Luft = 1 gesetzt, = 1,309. Durch Zusammendrückung bei 0° auf etwas weniger als $^1/_4$ seines Volumens,

bei 20° auf $^1/_8$ bis $^1/_9$ seines Volumens, oder durch Abkühlung unter dem gewöhnlichen Luftdruck auf ungefähr — 40° verdichtet sich das Ammoniak zu einer tropfbaren leicht beweglichen farblosen Flüssigkeit von 0,6234 (bei 0°) spec. Gewicht, welche bei — 75° zu einer weißen, durchscheinenden Krystallmasse erstarrt und an freier Luft bei — 35,7° siedet. Carré hat vor einiger Zeit sinnreiche Apparate construirt, um das aus starkem wässerigem Ammoniak beim Erwärmen sich entwickelnde Ammoniakgas in einer mit dem starkwandigen Behälter in Verbindung stehenden, durch Wasser abgekühlten Vorlage zu flüssigem Ammoniak zu verdichten und darauf durch Einsenken des Behälters in kaltes Wasser zu bewirken, daß es aus der Vorlage in das Wasser des Behälters schnell zurückverdunstet und die dabei latent werdende Wärme dazu dient, das Wasser in einem besonderen Gefäße, welches sich innerhalb der Vorlage befindet, zum Gefrieren zu bringen.

Die Löslichkeit des Ammoniakgases in Wasser ist sehr bedeutend; Davy hatte gefunden, daß 1 Vol. Wasser bei 10° und dem mittleren Barometerstande 670 Voll. Ammoniakgas absorbirt; die Absorption ist mit reichlicher Wärmeentwickelung verbunden. In Bezug auf die Abhängigkeit der Absorption von dem Druck weicht das Ammoniak von dem Dalton'schen Gesetze, wonach sonst bei den Gasen die Absorption dem Drucke proportional sein soll, nicht unbedeutend ab. Ueber den Grad der Auflöslichkeit des Ammoniakgases in Wasser nach verschiedenen Temperaturen liegen als neueste Ermittelungen diejenigen von Sims vor: unter dem Drucke gleich demjenigen einer Quecksilbersäule von 760 Millimetern absorbirt Wasser bei verschiedenen Temperaturen Gewichtsmengen von Ammoniak, welche durch nachstehende Tabelle ausgedrückt sind; t bedeutet die Temperatur und G die in Grammen ausgedrückte Gewichtsmenge an Ammoniak, welche von 1 Gr. Wasser absorbirt wird:

t	G	t	G	t	G	t	G
0°	0,899	28°	0,426	56°	0,256	84°	0,138
4	0,809	32	0,393	60	0,238	88	0,122
8	0,727	36	0,363	64	0,220	92	0,106
12	0,646	40	0,338	68	0,202	96	0,090
16	0,578	44	0,315	72	0,186	100	0,074
20	0,518	48	0,294	76	0,170		
24	0,467	52	0,274	80	0,154		

Hiernach läßt sich für verschiedene Temperaturen der Procentgehalt gesättigter Lösungen von Ammoniak leicht berechnen. Das wässerige Ammoniak ist eine farblose Flüssigkeit, welche um so mehr den penetranten Geruch des Gases zeigt, je concentrirter sie ist; der Geschmack ist brennend scharf. Die concentrirte Lösung gefriert erst bei — 38 bis 41°. Mit dem Concentrationsgrade erniedrigt sich der Siedepunkt des wässerigen Ammoniaks und das spec. Gewicht. Dalton giebt über dies Verhältniß folgende Tabelle:

Spec. Gew.	Ammoniakproc.	Siedepunkt	Spec. Gew.	Ammoniakproc.	Siedepunkt	Spec. Gew.	Ammoniakproc.	Siedepunkt
0,85	35,3	— 4°	0,90	22,2	30°	0,95	10,5	63°
0,86	32,6	+ 3,5	0,91	19,8	37	0,96	8,3	70
0,87	29,9	10	0,92	17,4	44	0,97	6,2	79
0,88	27,3	17	0,93	15,1	50	0,98	4,1	87
0,89	24,7	23	0,94	12,8	57	0,99	2	92

Anspruch auf größere Genauigkeit dürften die Zahlen der folgenden von Carius aus seinen Versuchen hergeleiteten Tabelle für das Verhältniß des spec. Gewichts zur Concentration machen; sie gelten für die Temperatur von 14° C.:

Spec. Gew.	Ammoniakproc.	Spec. Gew.	Ammoniakproc.	Spec. Gew.	Ammoniakproc.	Spec. Gew.	Ammoniakproc.	Spec. Gew.	Ammoniakproc.
0,8844	36	0,9001	29	0,9191	22	0,9414	15	0,9670	8
0,8864	35	0,9026	28	0,9221	21	0,9449	14	0,9709	7
0,8885	34	0,9052	27	0,9251	20	0,9484	13	0,9749	6
0,8907	33	0,9078	26	0,9283	19	0,9520	12	0,9790	5
0,8929	32	0,9106	25	0,9314	18	0,9556	11	0,9831	4
0,8953	31	0,9133	24	0,9347	17	0,9593	10	0,9873	3
0,8976	30	0,9162	23	0,9380	16	0,9631	9	0,9915	2
								0,9959	1

Da das gewöhnliche wässerige Ammoniak unter 12- und über 5procentig ist, für manche praktischen Verwendungen aber es wünschenswerth erscheint, noch geringere Differenzen im Procentgehalte aus dem spec. Gewichte zu erfahren, so weit dieses sich aräometrisch noch sicher bestimmen läßt, war eine ausführlichere Tabelle innerhalb jener Grenzen wünschenswerth. Eine solche hat Otto für die Temperatur von 16° C. entworfen:

Spec. Gew.	Ammoniakprocente	Spec. Gew.	Ammoniakprocente	Spec. Gew.	Ammoniakprocente
0,9517	12,000	0,9574	10,500	0,9636	8,875
0,9521	11,875	0,9578	10,375	0,9641	8,750
0,9526	11,750	0,9583	10,250	0,9645	8,625
0,9531	11,625	0,9588	10,125	0,9650	8,500
0,9536	11,500	0,9593	10,000	0,9654	8,375
0,9540	11,375	0,9597	9,875	0,9659	8,250
0,9545	11,250	0,9602	9,750	0,9664	8,125
0,9550	11,125	0,9607	9,625	0,9669	8,000
0,9555	11,000	0,9612	9,500	0,9673	7,875
0,9557	10,950	0,9616	9,375	0,9678	7,750
0,9559	10,875	0,9621	9,250	0,9683	7,625
0,9564	10,750	0,9626	9,125	0,9688	7,500
0,9569	10,625	0,9631	9,000	0,9692	7,375

Spec. Gew.	Ammoniak-procente	Spec. Gew.	Ammoniak-procente	Spec. Gew.	Ammoniak-procente
0,9697	7,250	0,9730	6,375	0,9759	5,625
0,9702	7,125	0,9735	6,250	0,9764	5,500
0,9707	7,000	0,9740	6,125	0,9768	5,375
0,9711	6,875	0,9745	6,000	0,9773	5,250
0,9716	6,750	0,9749	5,875	0,9778	5,125
0,9721	6,625	0,9754	5,750	0,9783	5,000
0,9726	6,500				

Die bereits beim Kohlenstoff erwähnte, schon 1777 von Fontana und Scheele beobachtete, später von Th. de Saussure näher erforschte Eigenschaft der porösen Kohleformen, verschiedene Gase und Dämpfe reichlich zu verdichten, hat in Bezug auf das Ammoniak dadurch eine ganz besondere Bedeutung gewonnen, daß es das erste näher beobachtete Beispiel von dem allgemeinen ähnlichen Verhalten des Ammoniaks zu vielen andern Körpern war. Es hängt hiermit die in der neueren Zeit vielfach erforschte und für die Bedeutung des Bodens als Regulators der Pflanzenernährung als höchst wichtig erkannte Eigenschaft der feinerdigen Gemengtheile des Bodens, Ammoniak durch Absorption gebunden zu halten, zusammen. Aus diesem Gesichtspunkte war eine Versuchsreihe motivirt, in welcher H. Eichhorn für die Reichlichkeit der Absorption von Ammoniakgas durch eine größere Zahl pulverförmiger fester Körper bestimmte Zahlenausdrücke suchte. Je 1 Gramm der betreffenden fein gepulverten Substanz blieb mit Ammoniakgas so lange in Berührung, bis die Absorption vollendet war. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt, deren zweite Columne die auf 0° und den mittleren Barometerstand reducirte Zahl der Kubikcentimeter Ammoniakgas angiebt, welche von 1 Gramm Substanz absorbirt wurden.

Name der Substanz	Von 1 Gr. Substanz absorbirte Mengen Ammoniakgas in Kubikcentimetern	Bemerkungen
Eisenglanz	0,61	zuvor erhitzt.
derselbe	2,65	mit 0,42% Feuchtigkeit.
Brauneisenstein	6,74	bei 110° getrocknet, mit 11,51% Wasser.
derselbe	6,57	geglüht.
Eisenhydroxyd durch Fällung dargestellt	64,29	bei 110° getrocknet, mit 10,40% Wasser.
dasselbe	11,56	geglüht.
Calciumhydroxyd (Kalkhydrat) .	4,99	bei 110° getrocknet.
Quarz	0,78	geglüht.

Name der Substanz	Von 1 Gr. Substanz absorbirte Mengen Ammoniakgas in Kubikcentimetern	Bemerkungen
Opal	9,21	bei 100° getrocknet.
derselbe	5,46	geglüht
Kieselsäure, aus Fluorkiesel abgeschieden	70,8	bei 110° getrocknet, mit 5,6% Wasser.
dieselbe	9,67	geglüht.
Kaolin, geschlemmt	6,77	bei 110° getrocknet, mit 11,95% Wasser.
derselbe	3,16	schwach geglüht
derselbe	1,70	stark geglüht.
derselbe	80,78	lufttrocken, mit 3,45% Feuchtigkeit.
Töpferthon	32,53	bei 110° getrocknet, mit 10,5% Wasser.
derselbe	1,91	geglüht.
Ziegelmehl	1,40	geglüht.
Chabasit (ein wasserhaltiges Thonerde-Kalkerde-Silicat)	116,46	bei 110° getrocknet, mit 20,05% Wasser.
derselbe	0,55	geglüht.
derselbe	131,81	lufttrocken, mit 5,28% Feuchtigkeit.
Meerschaum (wasserhaltiges Magnesia-Silicat)	159,22	bei 110° getrocknet, mit 10,41% Wasser.
derselbe	57,99	geglüht.
derselbe	237,22	lufttrocken, mit 24,95% Feuchtigkeit.
Serpentin (Magnesia-Silicat mit Magnesiumhydroxyd)	5,88	bei 110° getrocknet, mit 13,20% Wasser.
derselbe	6,05	geglüht.
Bimsstein	0,43	bei 110° getrocknet, mit 1,94% Wasser.
derselbe	0,13	geglüht.
Asbest	0,33	bei 110° getrocknet.
Basalt	2,38	bei 110° getrocknet, mit 5,81% Wasser.
derselbe	1,53	geglüht.
Feldspath	0,47	geglüht.
natürlicher krystallisirter Gyps	3,17	über Schwefelsäure getrocknet, mit 21,01% Wasser.
derselbe	2,22	geglüht.
derselbe	6,39	lufttrocken, mit 1,67% Feuchtigkeit.
gebrannter Gyps, künstlicher	5,5	bei 110° getrocknet, mit 5,52% Wasser und etwas K Cl.
schwefelsaures Magnesium	161,6	über Schwefelsäure getrocknet, mit 48,11% Wasser.
dasselbe	24,88	geglüht.
schwefelsaures Natrium	177,61	über Schwefelsäure getrocknet, mit 45,37% Wasser.
dasselbe	0,22	erhitzt.

Name der Substanz	Von 1 Gr. Substanz absorbirte Mengen Ammoniakgas in Kubikcentimetern	Bemerkungen
Alaun	436,95	über Schwefelsäure getrocknet.
phosphorsaures Natrium	124,46	krystallisirt.
dasselbe	2,59	bei 110° getrocknet.
dasselbe	0,07	geglüht.
Apatit	0,7	erhitzt.
Knochenasche	1,96	"
kohlensaures Magnesium	7,15	künstlich erzeugt, bei 110° getrocknet.
gebrannte Magnesia	9,9	geglüht.
Magnesit	2,67	erhitzt.
Kreide	1,36	"
Marmor	0,42	"
Flußspath	0,73	"
Kryolith	0,27	"
Chlorkalium	0,31	"
Chlornatrium	0,02	"
Eisenchlorid	786,0	sublimirt.
Chlormagnesium	1186,0	wasserfrei, erhitzt.
Chlornatrium und Kreide	2,05	gleiche Theile, lufttrocken.
dieselben	1,04	gleiche Theile, angefeuchtet, dann bei 110° getrocknet.
Chlornatrium und Gyps	40,85	desgl.
Platinschwamm	0,77	erhitzt.
Holzkohle (Fichten-)	104,57	"
Knochenkohle	62,54	"
Ruß	78,88	aus Steinkohlengas, erhitzt.
Anthracit	58,6	erhitzt.
Steinkohle	34,67	bei 125° getrocknet.
Pechkohle	52,59	bei 120° getrocknet.
dieselbe	70,39	mit 3,37% Feuchtigkeit.
erdige Braunkohle	31,85	bei 120° getrocknet.
dieselbe	46,56	mit 4,20% Feuchtigkeit.
bituminöser Blätterschiefer	183,9	lufttrocken.
Rasentorf	148,36	bei 125° getrocknet.
derselbe	189,19	mit 15,4% Feuchtigkeit.
Asche von Holzkohle	23,05	erhitzt.
Sandboden	2,51	bei 110° getrocknet.
Lehmboden	13,55	desgl.

Ein specielles Eingehen auf den Inhalt vorstehender Versuchsreihe liegt außerhalb der Aufgabe eines Lehrbuchs. Dem Leser leuchtet aber auch, ohne daß es einer besondern Hinweisung bedarf, eine Menge von Thatsachen daraus entgegen, welche agronomisch wichtig erscheinen, sofern die betreffenden Zahlen als vergleichender Ausdruck für das Vermögen der verschiedenen Bodengemengtheile, Ammoniak zu binden, gelten dürfen. Ohne die vorliegenden Zahlen könnten wir veranlaßt sein, dieses Ver-

mögen bei allen gegen das Ammoniak chemisch indifferenten Stoffen für wesentlich von dem Grade der mechanischen Zertheilung abhängig zu halten. Daß diese Voraussetzung aber nur höchst bedingt zulässig sei, zeigt sich z. B. bei der Vergleichung des Platinschwamms mit der Holzkohle, des Quarzpulvers mit dem Pulver dichter Steinkohlensorten. Kaum denkbar ist es, daß zu Staub gelöschter Kalk einen mindern Grad von seiner mechanischer Zertheilung repräsentiren solle als Töpferthon, ebenso Quarz, Feldspath, Kryolith, Marmor, Bimsstein ꝛc. gegenüber pulverisirtem Opal. Wir müssen also annehmen, daß bei der in dieser Ammoniakverdichtung wirksamen Flächenanziehung für die Größe des Effectes die Natur der betreffenden Substanz wesentlich bedingend sei. Auffallend ist es, wie sehr bei manchen Körpern mit dem Verluste des ihnen im ursprünglichen, resp. unerhitzten Zustande zukommenden Wassers das Vermögen, Ammoniak zu verdichten, sich vermindert, und zwar selbst bei solchen, wo man erwarten sollte, daß das Wasser zu innig gebunden sei, um das Ammoniak durch Absorption sich aneignen zu können, wie dies allerdings in mehreren der mitgetheilten Versuche der Fall zu sein scheint. Von einer eigentlich chemischen Bindung des Ammoniaks darf bei dem Blätterschiefer, dem Rasentorf (durch deren humose Gemengtheile) und besonders bei dem Chlormagnesium und Chlorcalcium die Rede sein.

Der agronomisch uns am meisten interessirende, auf Ammoniak bezügliche Adhäsionseffekt, welchen erdige Substanzen auf das ihnen in wässeriger Lösung dargebotene Ammoniak ausüben und welcher sich auch auf dessen Salze erstreckt, wird zweckmäßig im Zusammenhange mit den beim Kali und der Phosphorsäure bereits erwähnten Absorptionserscheinungen näher zu besprechen und dieses Thema bei dem Kapitel von den physikalischen Eigenschaften des Thones abzuhandeln sein.

§. 242. Die chemischen Verhältnisse des Ammoniaks. Von der Zusammensetzung und Bildungsweise ist oben bereits das Nöthige gesagt. Während sich der Stickstoff im Ammoniak als dreiwerthig zeigt, ist er in den Ammoniumsalzen fünfwerthig, so daß der in den Salzen angenommene Atomcomplex NH_4 als einwerthig angesehen werden muß und sich auch ganz so verhält. Das Ammoniak ist eine starke Base und zeigt in Folge dessen alkalische Eigenschaften: es bläut Lackmus, bräunt Curcumafarbstoff, grünt Veilchensaft; da hierbei die Mitwirkung von Feuchtigkeit kaum auszuschließen ist, so ist ohne Weiteres nicht daraus zu folgern, ob die alkalische Reaction dem wasserfreien Ammoniak oder nur seinem Zusammenwirken mit Wasser zuzuschreiben sei. Der Geruch ist stark stechend; kleinere Mengen des Dampfes eingeathmet wirken erregend, die stärkere Einwirkung des Dampfes auf den thierischen Körper kann sich leicht bis zur Tödtung steigern. Noch empfindlicher gegen die Wirkung des Ammoniakdampfes sind Pflanzen: wässeriges Ammoniak oder selbst kohlensaures Ammonium in den Raum unter eine Glocke gebracht, worin sich eine Pflanze (etwa im Blumentopfe) befindet, bewirkt, daß diese in kurzer Zeit getödtet ist. Nur in einem Verdünnungsgrade, welcher keine Reaction auf Lackmuspapier mehr zuläßt, können die Gewächse das Begießen mit wässerigem Ammoniak vertragen. Die

Oberhaut des menschlichen Körpers wird von Ammoniakdampf oder wässerigem Ammoniak nicht wie von Kali- oder Natronlauge afficirt, sondern nur gereizt und etwas erweicht; ähnlich verhalten sich die organischen Verbindungen, in denen eines, zwei oder alle drei Wasserstoffatome durch Alkoholradicale ersetzt sind.

Ammoniakgas zeigt sich mit blasser Flamme brennbar, wenn es in die Luft strömend an einer Weingeist- oder sonstigen Flamme vorbeigeht, welche die zur Entzündung nöthige Temperatur fortgesetzt darbietet. In Sauerstoffgas strömend kann es, wenn der Strom nur schwach ist, entzündet werden und brennt darin mit schwach gelber Flamme fort. Mit Sauerstoffgas giebt Ammoniakdampf ein Gemenge, welches beim Hindurchschlagen des elektrischen Funkens verpufft. Glühhitze bewirkt, besonders unter dem Contacteinflusse verschiedener Metalle, die Zersetzung des Ammoniaks in seine Bestandtheile. Anhaltendes Hindurchschlagen des elektrischen Funkens durch trocknes Ammoniakgas wirkt in derselben Weise; an einem abgemessenen Quantum desselben, wenn es in einem Glasrohre über Quecksilber abgesperrt ist, bemerkt man dabei Verdoppelung des Volumens. Durch Platinschwamm wird bei einer Temperatur von 193° Ammoniakgas, welches mit Sauerstoff gemengt ist, oxydirt, so daß Wasser und Stickstoff auftreten; bei gesteigerter Temperatur betheiligt sich auch letzterer an der Oxydation: es bildet sich Untersalpetersäure, daneben auch, je nach den Mengungsverhältnissen, salpetersaures und salpetrigsaures Ammonium. Von Chlor wird das Ammoniak heftig afficirt: werden beide gasförmig mit einander gemengt, so verbindet sich unter Feuererscheinung das Chlor mit dem Wasserstoff des Ammoniaks, und die so gebildete Salzsäure giebt mit unzersetztem Ammoniak Salmiakdampf. Aehnlich, jedoch ohne Feuererscheinung, wirkt Brom. Leitet man Chlorgas in wässeriges Ammoniak, so treten die den Zersetzungsproceß bezeichnenden äußern Erscheinungen um so lebhafter auf, je concentrirter die Lösung: unter Freiwerdung von Stickstoff bildet sich eine Lösung von Salmiak, und wenn kein freies Ammoniak mehr vorhanden ist, beginnt die Bildung des durch seine Explodirbarkeit gefährlichen Chlorstickstoffs. Die Wirkung des Broms auf wässeriges Ammoniak ist derjenigen des Chlors ähnlich. Jod macht unter Mitwirkung von Wasser aus Ammoniak den Stickstoff nicht frei, sondern verbindet sich mit demselben, indem daneben Jodammonium entsteht. Ist neben dem Ammoniak ein fixes Alkali oder Kalk zugegen, so ist beim Hinzutreten von Chlor der Bildung von Chlorstickstoff vorgebeugt, der chemische Vorgang wird aber dadurch complicirter, daß das sich bildende unterchlorigsaure Salz mitwirkt. Unterchlorigsäuregas verpufft mit Ammoniakgas unter Freiwerdung von Stickstoff und Chlor. Bringt man wässeriges Ammoniak unter fortgesetzter Abkühlung allmälig zu wässeriger unterchloriger Säure, so entwickelt sich Stickstoffgas und ölige Tropfen von Chlorstickstoff scheiden sich ab. Geschieht die Mengung schnell und wird der Erhitzung nicht vorgebeugt, so beobachtet man eine stürmische Entwickelung von Chlor und Stickstoffgas. Durch Lösungen unterchlorigsaurer Salze, welche freies Alkali beigemischt enthalten, läßt sich,

wenn sie in gehörigem Ueberschuß zur Anwendung kommen, und besonders wenn ein gewisser Zusatz von Brom mitwirkt, aus einem gegebenen Quantum Ammoniak sämmtlicher Stickstoff frei machen, dessen Volumen daher, wenn man es nach beendigter Reaction mißt, einen Ausdruck für die Menge des vorhanden gewesenen Ammoniaks giebt. Hierauf beruht das für agriculturchemische Untersuchungen, bei denen es sich um quantitative Bestimmungen von Ammoniak handelt, von W. Knop angegebene vortreffliche analytische Verfahren. Zu den Stoffen, welche sowohl auf trockenes als wässeriges Ammoniak heftig zersetzend einwirken, indem sie zunächst den Wasserstoff desselben in Angriff nehmen, gehört die Untersalpetersäure; daher beobachtet man auch beim Mischen von rauchender Salpetersäure mit einer nicht zu verdünnten Lösung eines Ammoniumsalzes reichliche Entwickelung von Stickstoffgas. Alle durch Wasserstoff in der Hitze reducirbaren Metalloxyde werden auch durch Erhitzen in Ammoniakdampf reducirt, wobei Wasser und Stickstoff, nicht selten auch Oxyde des Stickstoffs und Stickstoffmetalle gebildet werden. Ueber glühende Kohle geleitet bildet das Ammoniak Stickstoff und Cyanammonium.

Von höchster Bedeutung für die Bildung stickstoffhaltiger organischer Verbindungen in den lebenden Körpern ist die Geneigtheit des Ammoniaks, sich in mannigfaltigster Weise mit stickstofffreien organischen Stoffen zu combiniren. Näheres hierüber gehört in die organische Chemie. An Affinität zu Säuren steht das Ammoniak den andern Alkalien, den alkalischen Erden und andern durch hervortretend basische Eigenschaften ausgezeichneten Metalloxyden, z. B. dem Bleioxyde, nach, und wird daher durch dieselben aus seinen Salzen frei gemacht, es neutralisirt aber die stärksten Säuren vollkommen. Die Ammoniumsalze sind im Allgemeinen in Wasser leicht löslich. In ähnlicher Weise wie das Chlorkalium bildet das Chlorammonium mit Platinchlorid eine schwerlösliche Verbindung, Ammoniumplatinchlorid oder Platinsalmiak, $Pt\,Cl_4 + 2\,NH_4\,Cl$, welche wegen ihrer Unlöslichkeit in einem Gemische von Alkohol und Aether zur quantitativen Bestimmung des Ammoniaks benutzt wird. Diese Verbindung ist zugleich ein Beispiel der mancherlei Doppelsalze, welche Ammoniumsalze mit andern Salzen zu bilden geneigt sind. Die an und für sich unlöslichen Oxyde mehrerer Schwermetalle, auch phosphorsaure, borsaure ꝛc. Salze derselben, werden durch Ammoniak gelöst erhalten; während dieselben durch andere Alkalien aus ihren Lösungen gefällt werden, bringt in diesen wässeriges Ammoniak entweder keinen Niederschlag hervor, oder derselbe löst sich wieder bei Zusatz eines gewissen Ueberschusses von Ammoniak; dahin gehören die Oxyde von Zink, Cadmium, Zinn, Blei, Silber, Kupfer, Kobalt, Nickel; unvollständig gefällt wird Eisenoxydul. Von den Chlor-, Brom- und Jodverbindungen mancher Metalle wird Ammoniakgas unter Wärmeentwickelung reichlich und nach bestimmten Proportionen absorbirt; die auf diese Weise entstehenden Verbindungen sind aber alle sehr leicht zersetzbar. Die Dampfstension des Ammoniaks bedingt es, daß seine Salze beim Verdampfen der wässerigen Lösung, einige schon bei gewöhnlicher Tem-

peratur an der Luft, Ammoniak abdunsten und dadurch der Rückstand eine saure Beschaffenheit annimmt. In der Hitze sind die Haloïdverbindungen des Ammoniums und von den sauerstoffhaltigen Salzen desselben das kohlensaure Ammonium flüchtig. Viele von den sauerstoffhaltigen Salzen des Ammoniums zersetzen sich beim Erhitzen so, daß Wasser und freier Stickstoff als Produkte der Zersetzung auftreten. Das salpetersaure Ammonium zerfällt in Stickstoffoxydul und Wasser. Durch Wirkungen der Hitze oder verschiedener anderer Ursachen können sich bei der Zersetzung von Ammoniumverbindungen sogenannte Amide bilden, d. h. Verbindungen, die wir ansehen können als Ammoniak, in dem ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Säureradicale ersetzt sind. Näheres über die Amide in der organischen Chemie.

Die Salze des Ammoniums sind farblos, sofern es die Säure ist. Die meisten haben einen stechend salzigen etwas urinösen Geruch.

Schwefelverbindungen des Ammoniums (Ammoniumsulfurete).

§. 243. In der Mannigfaltigkeit der Verbindungsverhältnisse und gewissen allgemeinen Eigenschaften erinnern die Verbindungen des Ammoniums mit Schwefel resp. Schwefelwasserstoff an die Sulfurete der Alkalimetalle. Von ihrem Vorkommen in der Natur und den natürlichen Bedingungen, unter denen sie sich bilden, ist etwas Genaueres bis jetzt nicht ermittelt, vielmehr nur das in manchen Fällen sich schon durch den Geruch verrathende Vorhandensein von Schwefelammonium in Fäulnißgemischen im Allgemeinen bekannt. Praktisch bedeutungsvoll ist die Bildung desselben bei Fäulnißprocessen aus schwefelsaurem Ammonium, sofern die Bindungsmittel des Ammoniaks, welche letzteres in die Verbindungsform des schwefelsauren Salzes überführen, namentlich Gyps, ihre Bedeutung verlieren, wenn die Bedingungen eintreten, durch welche jenes Salz zu Schwefelammonium wird.

Einfach-Schwefelammonium $(NH_4)_2 S$. Diese nur bei niederer Temperatur existirende Verbindung erhält man dadurch, daß man in einem durch Kältegemisch auf mindestens — 18° C. abgekühlten Rohre 2 Voll. trockenes Ammoniakgas (= 1 Aequ.) mit 1 Vol. (= 1 Aequ.) trockenem Schwefelwasserstoffgas zusammentreten läßt; die Gase verdichten sich zu einer weißen feinkörnigen Krystallmasse von der bezeichneten Zusammensetzung. Dieselbe Verbindung erhält man auch durch Erwärmen eines innigen Gemenges von Salmiak mit Einfach-Schwefelkalium, wobei die die Dämpfe aufnehmende Vorlage auf — 18° abgekühlt ist. Sie zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur und selbst in einer Atmosphäre von Ammoniak, in Ammoniumsulfhydrat und Ammoniak. Als eine wässerige Lösung dieser Verbindung sieht man die Flüssigkeit an, welche man erhält, wenn man von zwei gleichen Portionen wässerigen Ammoniaks die eine ganz mit Schwefelwasserstoff sättigt und dann die andere hinzufügt.

Ammoniumhydrosulfid, Ammoniumsulfhydrat oder Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium, NH_4SH, ist die dem Kaliumsulfhydrat entsprechende Verbindung, deren wässerige Lösung zu den wichtigsten Reagentien gehört, da sie gewöhnlich sowohl zur Fällung gewisser Schwefelmetalle, resp. zu deren Abscheidung aus Gemischen, als zur Auflösung und Trennung anderer Schwefelmetalle dient. In fester Form erhält man sie durch Zusammentretenlassen von trockenem Schwefelwasserstoff mit trocknem Ammoniakgas bei einer Temperatur von nicht unter — 10°. Beide Gase verbinden sich unter diesen Umständen und unter einem Drucke, welcher nicht größer ist als der gewöhnliche Atmosphärendruck, stets nur nach gleichen Raumtheilen. An der innern Wand eines mit Eis umgebenen Glases, worin die Gase zusammentreten, verdichtet sich die Verbindung zu zarten, farblosen Nadeln und Blättchen; dieselben lassen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur sublimiren und lösen sich leicht in Wasser, so daß sie schon an der freien Luft zerfließen hierbei und noch mehr unter Mitwirkung des Lichtes färbt sich die Verbindung schnell gelb unter Bildung von Ammoniumpolysulfiden. Sie riecht zugleich nach Ammoniak und nach Schwefelwasserstoff und reagirt alkalisch. Die wässerige Lösung erhält man am einfachsten durch Uebersättigen von wässerigem Ammoniak mit Schwefelwasserstoff; ursprünglich farblos färbt sie sich an der Luft und am Lichte alsbald gelb, indem sich Ammoniumpolysulfide und unterschwefligsaures Ammonium bilden; durch fortgesetzte Oxydationswirkung der Luft tritt in Folge der vollständigen Umwandlung in letzteres Salz und Abscheidung von Schwefel Entfärbung ein.

Ammoniumdisulfid, $(NH_4)_2S_2$, bildet sich, wenn in der Hitze Dämpfe von Salmiak und Schwefel zusammenkommen, und scheidet sich beim Abkühlen in gelben, leicht zerfließlichen Krystallen ab. Eine Lösung erhält man durch Auflösen von Schwefel in wässerigem Einfach-Schwefelammonium.

Ammoniumpentasulfid, $(NH_4)_2S_5$, erhält man in schönen Krystallen, wenn man concentrirtes wässeriges Ammoniak mit Schwefelwasserstoff sättigt, Schwefelpulver zusetzt, wieder mit Ammoniak, dann mit Schwefelwasserstoff sättigt und so abwechselnd fortfährt, bis die Flüssigkeit nach der letzten Sättigung mit Schwefelwasserstoff in der Kälte erstarrt. Aus der durch Erwärmen bis 40° wieder entstandenen klaren Lösung scheidet sich beim langsamen Erkalten in einer verschlossenen Flasche die Verbindung in deutlichen Krystallen ab. Es sind orangerothe vierseitige Prismen, welche an feuchter Luft Ammoniumsulfhydrat abdunsten und Schwefelkrystalle, gemengt mit unterschwefligsaurem Ammonium, zurücklassen. In warmer, trockner Luft verflüchtigt sich neben Ammoniumsulfhydrat Ammoniak und es bleibt Ammoniumheptasulfid $(NH_4)_2S_7$. Letzteres bildet rubinrothe relativ beständige Krystalle, welche erst bei einer Temperatur jenseits 300° sich zersetzen, von Wasser und selbst salzsäurehaltigem nur langsam zersetzt werden.

Ammoniumtetrasulfid, $(NH_4)_2S_4$, erhält man aus der Mutterlauge, aus welcher sich die Krystalle des Pentasulfids abgesetzt haben,

indem man dieselbe mit Schwefelwasserstoff und Ammoniakgas sättigt, bis die Flüssigkeit zu einem gelblichen Krystallbrei erstarrt. Die Krystalle, welche sich in der Mutterlauge, ebenso in einer Atmosphäre von Schwefelwasserstoff unverändert erhalten, lösen sich in wenig Wasser, die concentrirte Auflösung trübt sich alsbald, aus der verdünnten scheidet sich sogleich Schwefel ab. In alkoholischer Lösung ist die Verbindung beständiger.

Das Rhodanammonium.

$CNS(NH_4)$.

§. 244. Dieses auch unter dem Namen Sulfocyanammonium oder Schwefelcyanammonium bekannte Salz interessirt uns wegen seiner Entstehungsweise und der hieraus sich herleitenden Gegenwart in dem aus dem Gaswasser der Steinkohlengasanstalten dargestellten Ammoniak. Es bildet sich bei Einwirkung von Blausäure auf Schwefelammonium, ebenso in Dampfgemischen, welche jene Stoffe oder das Material zu ihrer Bildung enthalten, also bei der trockenen Destillation stickstoff- und schwefelhaltiger organischer Substanz, z. B. der Steinkohle. Am leichtesten stellt man es dar, indem man Schwefelkohlenstoff mit einer Lösung von Ammoniak in verdünntem Alkohol behandelt.

Das Rhodanammonium krystallisirt in farblosen, glänzenden blättrigen Tafeln, löst sich sehr leicht in Wasser und ist geneigt, an der Luft zu zerfließen. Es schmilzt bei 147°, verwandelt sich bei 170° in das ihm isomere Sulfocarbamid und giebt bei höherer Temperatur verschiedene Zersetzungsprodukte, welche in das Gebiet der organischen Chemie gehören.

Vom landwirthschaftlichen Standpunkte aus verdient das Rhodanammonium besonders aus dem Umstande Beachtung, daß es für die Pflanzen ein directes Gift ist. Es ist deshalb das rohe schwefelsaure Ammonium, wie es die Gasanstalten liefern, nur mit Vorsicht zum Düngen oder zur Darstellung von sogenannten Ammoniak-Superphosphaten anzuwenden.

Haloidsalze des Ammoniums.

§. 245. Chlorammonium, Salmiak, NH_4Cl. Wenngleich schon seit langer Zeit bekannt, wurde dieses Salz doch erst in der Mitte des vorigen Jahrhunderts fabrikmäßig dargestellt. In Bezug auf sein Vorkommen unter agronomisch beachtenswerthen Umständen sei hier noch besonders daran erinnert, daß, gleichwie man in salzhaltigen mit Moorerden oder sonstigen Lagern verwester organischer Reste in Verbindung stehenden Massen mehrfach Salmiak direct nachgewiesen hat, seine häufige Bildung auch in gewöhnlichen Düngergemischen und im Boden anzunehmen sei.

Die fabrikmäßige Bereitung des Salmiaks geschieht jetzt fast nur noch im Zusammenhange mit andern Fabrikationen, welche entweder das Rohmaterial als Nebenprodukt liefern, oder durch Benutzung der Abfälle die Bereitung lohnend machen. Der aus dem Orient, besonders Aegypten kommende Salmiak, welcher bis zur Mitte des vorigen Jahrhunderts den europäischen Bedarf deckte, wurde durch Sublimation des vom Verbrennen von Kameelmist gewonnenen Rußes erhalten. Auf demselben Principe, nämlich der Erhitzung eines Gemisches thierischer oder sonstiger stickstoffhaltiger Substanzen mit Kochsalz, beruht die sogenannte Lüttich'sche Methode: in besonderen Oefen wird ein Gemenge von Kochsalz, Steinkohlen, thierischen Substanzen und Thon verbrannt und der davon gewonnene Ruß sublimirt. Gewöhnlich stellt man den Salmiak dar aus dem rohen kohlensauren Ammonium, welches man theils durch trockene Destillation von Thierstoffen aller Art, in Verbindung mit deren Ausnutzung zur Blutlaugensalzfabrikation, Darstellung von Beinschwarz ꝛc., theils von dem Ammoniakwasser der Gasanstalten, theils aus gefaultem Urin erhält. Aus dem rohen kohlensauren Ammonium, resp. dessen wässeriger Lösung, erhält man den Salmiak entweder einfach durch Neutralisation mit der bei der Sodafabrikation wohlfeilst abfallenden Salzsäure, indem man die neutralisirte unreine Lösung bis zur Krystallisation eindampft und den unreinen Salmiak bis zur Verflüchtigung der färbenden und stinkenden Beimischungen erhitzt; oder indem man die Lösung des kohlensauren Ammoniums mit der bei chemischen Fabrikationen abfallenden Chlorcalciumlösung oder mit Soolmutterlauge vermischt, die von den gefällten kohlensauren Erden abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne verdampft und aus dem Rückstande den Salmiak durch Sublimation abscheidet; oder endlich, man bereitet aus dem kohlensauren Ammonium durch Sättigung mit roher Schwefelsäure oder durch Zersetzung mit Gyps zunächst schwefelsaures Ammonium, versetzt die Lösung des letzteren mit einer entsprechenden Menge Kochsalz, dampft das Gemisch unter fortwährender Herauskrückung des gebildeten als Nebenprodukt auftretenden schwefelsauren Natriums bei Siedhitze ein, bis man an einer Probe erkannt hat, daß der in der Lösung enthaltene (durch Zersetzung des schwefelsauren Ammoniums mit dem Kochsalz unter diesen Umständen gebildete) Salmiak beim Erkalten herauskrystallisirt. Durch Sublimation wird der auf die eine oder die andere Weise gewonnene Salmiak gereinigt, und erhält hierbei, wenn die Erhitzung schnell geschieht, die Kuchenform einer dichten fasrigen Aggregatmasse, in welcher er gewöhnlich als Handelswaare vorkommt, während das durch Krystallisation aus wässeriger Lösung erhaltene Fabrikat lockere Beschaffenheit hat. Durch Abänderung der Bedingungen bei der Sublimation kann der Salmiak auch ein lockeres, aus kleinen oktaëdrischen Krystallen bestehendes Pulver bilden. Bei der Krystallisation des Salmiaks aus wässeriger oder weingeistiger Lösung reihen sich die unvollkommen ausgebildeten oktaëdrischen Krystalle zu fadenartigen Aggregaten zusammen. Aus Harn, überhaupt aus harnstoffhaltiger Lösung, ebenso aus der rohen Salmiaklauge krystallisirt er in Würfeln.

Von den physikalischen Eigenschaften des Salmiaks ist noch Folgendes zu bemerken: die Krystalle und die derben Aggregate derselben lassen sich wegen einer gewissen Zähigkeit schwer pulvern. Das spec. Gewicht ist = 1,5. Der Schmelzpunkt liegt nahe beim Siedepunkte, so daß das Salz schon vor dem Schmelzen sich verflüchtigt. Beim Verflüchtigen des Salmiaks tritt eine sogenannte Dissociation ein, d. h. der Salmiak zerfällt in der Hitze in Ammoniak und Salzsäure, welche sich beim Erkalten wieder vereinigen. Bei gewöhnlicher Temperatur findet keine Verdampfung statt, aber in geringem Grade schon beim Kochen der wässerigen Lösung. In trockener Luft hält sich Salmiak unverändert, in feuchter, also auch schon in der gewöhnlichen Luft verliert er etwas Ammoniak und nimmt etwas saure Reaction an, welche beim Erhitzen bis zu beginnender Sublimation wieder verschwindet. Noch deutlicher tritt jene Zersetzung hervor, wenn man eine wässerige Salmiaklösung kocht; bei einem besonderen hierauf gerichteten Versuche konnte im Ganzen etwa $^1/_2$ Procent des Ammoniakgehaltes vom Gewichte des gelösten Salmiaks ausgetrieben werden. Noch mehr als beim Salmiak tritt bei verschiedenen andern Ammoniumsalzen die Neigung, Ammoniak durch Verflüchtigung zu verlieren, hervor; es ist daher begreiflich, daß auch andere mechanische Actionen, besonders die Adhäsionskraft, in demselben Sinne auf jene Salze zersetzend einwirken, und dadurch sowohl die Bindung des Ammoniaks durch Absorption als die Ueberführung der mit dem Ammoniak verbunden gewesenen Säuren auf andere Basen vermitteln mögen. 1 Theil Salmiak löst sich bei 18,75° C. in 2,7 Th. Wasser zu einer Flüssigkeit von 1,08 spec. Gewicht. Der Vorgang der Auflösung ist mit starker Wärmebindung verbunden. Von kochendem Wasser verlangt der Salmiak nur sein gleiches Gewicht zur Auflösung. In Alkohol ist er weit weniger als in Wasser löslich; die Löslichkeit wird durch Zusatz von Aether zum Alkohol noch erheblich vermindert.

Verschiedene Metalle wirken mit Salmiak erhitzt zersetzend auf ihn, so daß sich Chlormetall, Ammoniak und Wasserstoff bilden; Eisen z. B. wird dadurch in Eisenchlorür verwandelt. Unter Mitwirkung von Luft und Feuchtigkeit werden bei gewöhnlicher Temperatur die unedlen Metalle stark angegriffen, wobei sich theils Chloride, theils Oxyde bilden. Beim Erhitzen mit den Oxyden derselben Metalle findet eine Umwandlung derselben theils in Chloride, theils in Oxychloride statt. Auf nassem Wege wirken die Metalloxyde auf Salmiak, gleichwie überhaupt auf Ammoniumsalze so, daß entweder, wie es durch die Alkalien und alkalischen Erden geschieht, alles Ammoniak frei wird und ein Chlormetall gelöst bleibt, oder die Zersetzung des Salmiaks geschieht nur partiell und es bilden sich, z. B. durch Eisenoxyd, Kupferoxyd ꝛc., Doppelverbindungen des entstehenden Metallchlorids mit Chlorammonium. Manche solcher Doppelverbindungen bleiben selbst bei Gegenwart von freiem Alkali gelöst, weshalb die Oxyde der betreffenden Metalle aus salzsaurer Lösung beim Uebersättigen mit Ammoniak gar nicht oder nur unvollständig gefällt werden, während sie doch an und für sich unlöslich sind und ihre Fällung ohne Gegenwart von Ammoniumsalzen durch ein fixes Alkali vollständig

erfolgt. Bei analytischen Operationen ist daher die Mitwirkung von Salmiak oder das Obwalten von Bedingungen, unter denen derselbe sich in einer Lösung bildet, stets ein sehr beachtenswerther, bald erwünschter, bald erschwerender Umstand. Auch auf die Löslichkeitsverhältnisse mancher anderer Körper übt die Gegenwart von Salmiak einen hervortretenden Einfluß: Fresenius hat z. B. nachgewiesen, daß, während phosphorsaures Ammonium-Magnesium 15293 Theile reines Wasser, ferner 44500 Gewichtstheile Wasser, welchem etwas Aetzammoniak beigemischt ist, zu seiner Auflösung erfordert, dasselbe Salz sich in 4548 Theilen einer 20procentigen Salmiaklösung löst, und durch Zusatz von Ammoniak zu einer solchen Lösung die Löslichkeit jener Verbindung nur ungefähr auf diejenige in reinem Wasser vermindert wird. Mit dem oben erwähnten Verhalten des Salmiaks beim Kochen der wässerigen Lösung, nämlich der Verflüchtigung von Ammoniak und dem Auftreten freier Salzsäure in der Flüssigkeit, kann es in Zusammenhang gebracht werden, daß kohlensaures Calcium mit Salmiaklösung gekocht sich zersetzt, indem Chlorcalcium entsteht und kohlensaures Ammonium sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigt. Auch Glas und Porzellan werden von Salmiaklösung, welche man darin verdampft, weit stärker als von Wasser angegriffen. Nach den Versuchen von Fresenius löste 1 Liter Wasser in Glasgefäßen stark eingekocht 14 Milligramme Glasbestandtheile, dagegen eine 10procentige Salmiaklösung 39 Milligr., und gegen Porzellan verhielt sich dieselbe ähnlich.

§. 246. Brommonium, NH_4Br, erhält man am einfachsten durch Sättigen wässerigen Ammoniaks mit wässeriger Bromwasserstoffsäure und Eindampfen der Lösung. Außerdem bildet es sich beim Eingießen von Brom in überschüssiges wässeriges Ammoniak. Es bildet lange farblose Säulen, die in Wasser leicht, in Alkohol weniger leicht löslich sind, sich an der Luft gelb färben und sich ohne Zersetzung sublimiren lassen.

Jodammonium, NH_4J, bildet sich durch directes Zusammentreten von Ammoniak und Jodwasserstoffsäure und zwar sowohl der Gase als in wässeriger Lösung. Aus Jodkalium erhält man es, wenn man eine heißgesättigte Lösung dieses Salzes mit der äquivalenten Menge schwefelsaurem Ammonium versetzt, durch Zusatz von Weingeist das gebildete schwefelsaure Kalium abscheidet und das Filtrat eindampft. Das Salz ist im reinen Zustande farblos, krystallisirt schwer in undeutlichen leicht löslichen Würfeln, zerfließt an der Luft, färbt sich dabei unter Verflüchtigung von Ammoniak und Freiwerden von Jod gelb. Die wässerige Lösung löst, ähnlich wie diejenige des Jodkaliums, reichlich Jod und wird dadurch zu einer dunkelbraunen, bei größerer Concentration undurchsichtigen Flüssigkeit.

Fluorammonium, NH_4Fl. Die wässerige Lösung erhält man durch Neutralisation wässeriger Flußsäure mit wässerigem Ammoniak; das feste Salz bildet sich durch Zusammentreten der Gase beider Körper, auch durch Erhitzen von 1 Th. Salmiak und 3 Th. Fluornatrium; befindet sich das Gemisch in einem Platintiegel mit aufgelegtem Deckel,

so sublimirt bei gelindem Erhitzen des Tiegels das gebildete Fluorammonium und verdichtet sich an dem Deckel, wenn dieser von Zeit zu Zeit durch aufgetropftes Wasser hinreichend abgekühlt wird. Das feste in farblosen Prismen krystallisirende Salz ist leicht in Wasser, wenig in Alkohol löslich; in trockner Luft ist es beständig, in feuchter Luft, ebenso wie in Berührung mit Wasser zersetzt es sich in Ammoniak und Fluorwasserstoff-Fluorammonium, $NH_4 Fl + Fl H$; in fester Form erhält man letzteres als körnig prismatische Krystalle, wenn man die wässerige Lösung des ersten Salzes bei 36° bis 40° C. eindampft; seine Lösung kann statt wässeriger Flußsäure zum Glasätzen und zum Aufschließen von Silicaten benutzt werden.

Cyanammonium, $NH_4 CN$. Dieses Salz bildet sich bei verschiedenen Processen, wobei Verbindungen mit den entsprechenden Elementarbestandtheilen bei hoher Temperatur auf einander einwirken, neben Blausäure, Kohlensäure ꝛc.: dasselbe ist z. B. unter den Produkten enthalten, welche entstehen, wenn man ein Gemisch von Stickstoffoxyd oder anderen Oxyden des Stickstoffs mit Aethylengas oder Dämpfen organischer Körper mit erhitztem Platinschwamm zusammenbringt, oder auch ohne Mitwirkung des letzteren durch ein glühendes Rohr leitet; ferner wenn man Ammoniakdampf bei Luftabschluß mit stark glühender Kohle in Berührung bringt; desgleichen entsteht es durch Glühen von überschüssiger Kohle mit einem Gemenge von Salmiak und Bleioxyd. In fester krystallinischer Form erhält man es, wenn man den Dampf von wasserfreier Blausäure und Ammoniakgas zusammentreten läßt, oder durch Erhitzen eines innigen Gemenges von gleichen Theilen gut getrockneten Salmiaks und Cyankaliums; statt des Cyankaliums kann hierbei auch die $1\frac{1}{2}$fache Menge scharf getrockneten Ferrocyankaliums dienen. Es verflüchtigt sich schon bei 36° C.; riecht stark nach Blausäure und Ammoniak und ist stark giftig. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich. Bei der Aufbewahrung zersetzt es sich sowohl in fester als gelöster Form in eine schwarzbraune Masse.

Verbindungen des Ammoniums mit sauerstoffhaltigen Säuren.

§. 247. Kohlensaures Ammonium. Das Vorkommen und die in der Natur wirkenden Bedingungen der Bildung des kohlensauren Ammoniums, auch die wichtigsten agronomischen Beziehungen desselben sind theils in den allgemeinen Vorbemerkungen zum Ammoniak, theils bei andern Gelegenheiten zur Sprache gekommen, oder finden später ihre weitere Erörterung. Es ist namentlich darauf hinzuweisen, daß in vielen Fällen, wo ohne nähere Bezeichnung von dem Auftreten von Ammoniak als Bestandtheil der Atmosphäre oder deren Niederschläge, als Produkt der Fäulniß organischer Körper, als flüchtige Stickstoffverbindung, deren Bindung nöthig erscheint ꝛc., die Rede ist, nicht sowohl Aetzammoniak, als kohlensaures Ammonium gemeint sei. Bei der großen Mannigfaltigkeit der Verhältnisse, wonach sich Kohlensäure und Ammoniak verbinden

können, ist vor allen Dingen ein näheres Eingehen auf diese Verbindungen nothwendig.

Treten Kohlensäure und Ammoniakgas trocken zusammen, so verbinden sie sich zu gleichen Aequivalenten; die entstehende Verbindung ist carbaminsaures Ammonium und wird in der organischen Chemie näher zu besprechen sein. Hier haben wir näher zu betrachten:

Das neutrale kohlensaure Ammonium, $CO_3 (NH_4)^2$. Es bildet sich, wenn in eine concentrirte Lösung des käuflichen anderthalbfach kohlensauren Salzes Ammoniakgas geleitet wird; auch erhält man es, wenn man letzteres Salz in verdünnter Ammoniakflüssigkeit in der Wärme löst; es scheidet sich dabei in kleinen Krystallen ab, welche an der Luft sehr bald Ammoniak verlieren und das saure Salz zurücklassen. Die Verbindung ist sehr unbeständig und zersetzt sich schon bei 58° in Ammoniak, Kohlensäure und Wasser.

Anderthalbfach kohlensaures Ammonium (Hirschhornsalz), $CO_3 (NH_4)^2 + 2 (CO_3 HNH_4)$. Bei der trocknen Destillation von Knochen, Hirschhorn, getrocknetem Blut oder andern thierischen Substanzen erhält man einen Theil des gebildeten Salzes sogleich in der Vorlage als feste krystallinische, freilich mit brenzlich-öligen Substanzen verunreinigte Masse. Die verunreinigenden Beimengungen dieses rohen Hirschhornsalzes lassen sich durch wiederholte Sublimation mit Thierkohle fast vollständig entfernen; es ändert sich jedoch dabei die Zusammensetzung des Salzes mehr oder minder, sofern das Produkt ammoniakreicher wird, sich also dem neutralen kohlensauren Ammonium nähert. Das reine käufliche Salz wird gewöhnlich dargestellt durch Erhitzen eines Gemenges von 1 Theil Salmiak oder schwefelsaurem Ammonium mit 2 Theilen Kreide. — Dem äußern Ansehen nach ist das Salz eine weißlich durchscheinende krystallinische Masse, häufig mit einem weißen pulverförmigen Ueberzug von saurem kohlensaurem Ammonium. Es riecht ammoniakalisch und zersetzt sich an der Luft allmälig unter Verlust von Ammoniak in das saure Salz. Beim Erhitzen zersetzt es sich ebenfalls. 1 Theil des Salzes löst sich bei 13° in 4 Theilen, bei 16,7° in 3,3, bei 49° in 2 Theilen Wasser. Aus der in der Wärme gesättigten Lösung krystallisirt beim Erkalten das saure Salz; letzteres wird aus der gesättigten wässerigen Lösung auch durch Alkohol gefällt. — Aus der vollständigen Verflüchtigung des kohlensauren Ammoniums beim Erhitzen leitet sich die Anwendung des käuflichen Salzes her, um Gebäcke, wenn der Teig damit angerührt ist, in ähnlicher Weise aufzulockern, wie dies bei den gewöhnlichen Gebäcken durch die Alkoholgährung des Teiges vermittelt wird.

Saures kohlensaures Ammonium, $CO_3 HNH_4$, ist mehrfach als Naturprodukt, u. a. im Guano beobachtet worden, dessen Gehalt an kohlensaurem Ammonium als hauptsächlich von der zersetzten Harnsäure herrührend anzusehen ist. Wenn das Salz ursprünglich in der Verbindungsform des anderthalbfach kohlensauren Salzes im Guano war, so ist aus den Eigenschaften dieser Verbindung, nämlich dem Verhalten derselben beim Aufbewahren in schlecht verschlossenen Gefäßen, oder unter

Umständen, welche dieſer Bedingung ähnlich ſind, leicht begreiflich, daß das abdunſtende Gas Aetzammoniak und neutrales Salz, der Rückſtand ſaures Salz enthalten müſſe. So fand man unter dem Guano der Chinchainſeln an der Peruaniſchen Küſte eine mehrere Zoll dicke Schicht einer kryſtalliniſchen Maſſe, welche hauptſächlich aus dieſem Salze beſtand. Es ſcheidet ſich ab, wenn die nicht zu concentrirte Löſung des anderthalbfach kohlenſauren Salzes mit Kohlenſäure geſättigt und dann abgekühlt oder mit Alkohol verſetzt wird. Es bildet harte, glänzende rhombiſche Prismen. Es iſt geruchlos, reagirt nicht alkaliſch (nur Veilchenſaft färbt es grün) und verdunſtet an der Luft langſamer als das neutrale Salz; in feuchter Luft iſt, da Waſſer einen Theil der Kohlenſäure frei macht, die Verdunſtung ſtärker, und daher reagirt auch der Dampf alkaliſch. 1 Theil des Salzes löſt ſich bei 12,8° in 6 Theilen Waſſer; bei einer zur Löſung unzureichenden Menge Waſſer entwickelt ſich etwas Kohlenſäure, dieſe Kohlenſäureentwickelung iſt bei 38,7° lebhaft und die Flüſſigkeit entwickelt ammoniakaliſchen Geruch. In Alkohol iſt das Salz unlöslich, aber mit demſelben übergoſſen und der Luft ausgeſetzt giebt es Kohlenſäure ab.

§. 248. Salpeterſaures Ammonium, $NO_5\,NH_4$. Ueber die Bildung und das Vorkommen dieſes ſtickſtoffreichen Salzes in der Natur iſt ſowohl bei der Salpeterſäure, wie beim Ammoniak bereits das Nöthige geſagt. Es geht daraus hervor, daß daſſelbe einen gewöhnlichen Beſtandtheil der uns ſpeciell intereſſirenden Stoffgemiſche, in denen die Bedingungen zur Salpeterbildung gegeben ſind, ausmacht. Wir erinnern uns ferner daran, daß daſſelbe ſich bildet, wenn Zink, Eiſen, überhaupt Metalle, welche in ſaurer Löſung Waſſer zerſetzen, in wäſſeriger Salpeterſäure ſich löſen. Das reine Salz wird dargeſtellt durch Abdampfen der Löſung, welche man durch Neutraliſiren von Ammoniak oder kohlenſaurem Ammonium mit reiner wäſſeriger Salpeterſäure erhält. Es kryſtalliſirt in ſechsſeitigen, gewöhnlich nadelförmig verlängerten, reſp. zugeſpitzten Säulen, oder beim Erkalten aus dem geſchmolzenen Zuſtande als faſrig kryſtalliniſche derbe Maſſe, von 1,707 ſpec. Gewicht; zerfließt an der Luft; löſt ſich unter ſtarker Wärmebindung in 0,502 Theilen Waſſer von 18°, noch leichter in heißem Waſſer; ſchmeckt ſcharf, unangenehm bitterlich. Das trockene Salz ſchmilzt bei einer Temperatur von etwas über 100°; bei allmälig bis auf ungefähr 200° geſteigerter Erhitzung zerfällt es unter Aufſchäumen in Stickſtoffoxydul und Waſſer. Bei zu raſchem Erhitzen bilden ſich weiße Nebel, und als Zerſetzungsprodukte treten neben dem Stickſtoffoxydul und Waſſer auch Stickſtoffoxyd, ſalpeterſaures Ammonium und freies Ammoniak auf. Auf glühende Kohlen gebracht verurſacht es Verpuffung. Phosphor, in das geſchmolzene Salz gebracht, verbrennt mit glänzendem Lichte; auch manche Metalle werden dadurch mehr oder minder ſchnell und unter bemerklicher Wärmeentwickelung oxydirt, nicht aber Schwefel.

Salpetrigſaures Ammonium, $NO_3\,NH_4$. Wie ſchon früher erwähnt, bildet dieſes Salz ſich bei verſchiedenen meteoriſchen Proceſſen, beſonders da, wo Waſſer an der Luft verdunſtet, es kann alſo hiernach

als eine der für die Pflanzenernährung wichtigen Stickstoffverbindungen angesehen werden. Das reine Salz erhält man durch vorsichtige Zersetzung einer Lösung von schwefelsaurem Ammonium mit salpetrigsaurem Blei oder von Salmiak mit salpetrigsaurem Silber; die von dem unlöslichen schwefelsauren Blei, resp. Chlorsilber abfiltrirte Lösung wird bei gewöhnlicher Temperatur oder im Vacuum über Kalk eingedampft. Auch ist es in der Lösung enthalten, welche man durch Hineinleiten eines Gemisches von Stickoxyd mit atmosphärischer Luft in wässeriges Ammoniak bekommt. Das trockne Salz ist eine undeutlich krystallinische durchscheinende Masse. Beim Erhitzen sowie beim Kochen seiner wässerigen Lösung zerfällt es in Stickstoff und Wasser [$NO_3\,NH_4 = 2\,N + 2\,(H_2O)$]. Der Temperaturgrad, wobei die Zersetzung der wässerigen Lösung beginnt, und die Schnelligkeit, womit sie verläuft, sind wesentlich von dem Concentrationsgrade abhängig: in concentrirter Lösung beginnt sie schon mit 50°, in verdünnter Lösung bedarf es stärkeren Erhitzens und bei großer Verdünnung scheint sie gar nicht vor sich zu gehen. Die leichte Zersetzbarkeit dieses Salzes scheint mit den Bedingungen seines Entstehens bei Verbrennungsprocessen in atmosphärischer Luft im Widerspruch zu stehen, und es bedürfen daher die diesen Vorgang begleitenden Umstände noch einer näheren Aufklärung.

§. 249. Schwefelsaures Ammonium, $SO_4\,(NH_4)^2$. Bedingungen zur Bildung dieses Salzes in der Natur sind nicht selten. In vulkanischen Gegenden kommt es mit Eisenoxyd und Salmiak gemengt als Mineral vor, nach seinem Entdecker Mascagnin genannt. Auch an manchen andern Orten tritt es als Boden- oder Gesteins-Efflorescenz auf. Mit schwefelsaurem Aluminium zu Ammoniakalaun verbunden, hat man es neben Kalialaun oder auch ohne diesen in Alaunschiefern und Braunkohlen gefunden. In Modererdgemischen treten die Bedingungen seiner Bildung, durch Zersetzung von stickstoffhaltigen organischen Substanzen in Wechselwirkung mit Gyps, Eisenvitriol ꝛc. nicht selten auf; ebenso in Ackererden und überhaupt allenthalben, wo letztgenannte mit entstehendem oder bereits gebildetem kohlensaurem Ammoniak zusammenkommen. Wenn es meistens schwer hält, das schwefelsaure Ammonium in dem Wasserauszuge von Ackererden, in welchen unzweifelhaft Bedingungen seiner Bildung obwalteten, direct nachzuweisen, so erklärt sich dies aus den Beziehungen des Ammoniaks zu den Absorptionsverhältnissen des Bodens, durch welche das Salz entweder unmittelbar gebunden oder in der Art wieder zersetzt wird, daß das Ammoniak in den durch die Absorption gebundenen Zustand übergeht, die Schwefelsäure aber an kohlensaures Calcium oder andere Basen abgegeben wird. Auf die Art und Weise, wie Gyps und Eisenvitriol sich mit kohlensaurem Ammonium umsetzen, werden wir später zurückkommen müssen.

Die Darstellung des Salzes im Großen, um es entweder zur Salmiakfabrikation zu verwenden oder es als Düngungsmittel theils unmittelbar, theils mit andern Düngmaterialien gemischt in den Handel zu bringen, knüpft sich an die Gewinnung von kohlensaurem Ammonium aus thierischen Stoffen oder aus dem Ammoniakwasser der Steinkohlen-

gasanstalten. Aus dem rohen kohlensauren Ammonium gewinnt man das schwefelsaure Salz durch Neutralisation mittelst Schwefelsäure, aus dem Gaswasser, indem man das aus diesem durch Kalkwasser ausgetriebene Ammoniak in Schwefelsäure leitet. Bei dem ungereinigten schwefelsauren Ammonium, welches als Düngstoff dienen soll und meistens schon durch Färbung und Geruch verunreinigende Beimengungen aus den Rohmaterialien verräth, bemißt sich der Werth aus dem wirklichen Ammoniak-, resp. Stickstoffgehalte; während derselbe sich bei dem reinen Salze zu 25,755, resp. 21,21 Procent berechnet, enthält das rohe Salz in der Regel kaum 22 Procent Ammoniak, was etwas mehr als 18 Procent Stickstoff entspricht. Hiernach bemißt sich zugleich der Preis, den der Landwirth nach Maßgabe des für die örtlichen Verhältnisse sich berechnenden Geldwerthes anderweitiger leicht löslicher Stickstoffverbindungen und unter gleichzeitiger richtiger Schätzung aller Nebenbestandtheile des Düngmittels dafür bezahlen kann. Nur ausnahmsweise noch, nämlich in den besonderen Fällen, wo es hinreichend angezeigt ist, daß es dem Boden zur Erzielung einer bestimmten Leistungsfähigkeit wesentlich nur an löslichen Stickstoffverbindungen fehlt, wird man schwefelsaures Ammonium bei entsprechendem Preise als alleiniges Düngmittel anwenden; in der Regel wird es am zweckmäßigsten sein, anderen Düngstoffen den für den bestimmten Düngungszweck fehlenden oder mangelnden Stickstoffgehalt durch dasjenige stickstoffreiche Material, bei welchem sich unter den gegebenen Umständen der Stickstoff am wohlfeilsten berechnet, zu ergänzen, und unter diesen Umständen wird schwefelsaures Ammonium immer mit in erster Linie in Frage kommen. Das schwefelsaure Ammonium ist im reinen Zustande ein farbloses krystallinisches, in der Krystallform mit dem schwefelsauren Kalium übereinstimmendes, von diesem aber sich äußerlich schon dadurch unterscheidendes Salz, daß es an der Luft etwas feucht wird. Es schmeckt scharf bitterlich, löst sich in 2 Theilen kaltem, 1 Theil kochendem Wasser. Mit andern Ammoniumsalzen hat es gemein, daß es beim Verdunsten der wässerigen Lösung Ammoniak verliert und sauer wird. Beim Erhitzen verknistert es zuerst, schmilzt, wenn die Temperatur auf 140° gestiegen ist, und fängt bei 280° an sich zu zersetzen, wobei es Ammoniak, Wasser und Stickstoff entwickelt und bei fortgesetztem Erhitzen unter Sublimation von schwefligsaurem Ammonium sich verflüchtigt. In Berührung mit Glas oder andern Silicaten erhitzt, wirkt es auf diese stark zersetzend. — Außer diesem Salze existirt noch ein saures schwefelsaures Ammonium, $SO_4 HNH_4$, welches sich aus einer Lösung des neutralen Salzes in Schwefelsäure abscheidet.

§. 250. Phosphorsaures Ammonium. Nur die Ammoniumsalze der gewöhnlichen Phosphorsäure haben für uns Interesse, und auch diese weniger an und für sich, als durch die im Harn, im Guano ꝛc. vorkommenden Doppelverbindungen mit Natrium und Magnesium. Neutralisirt man wässerige Phosphorsäure mit Ammoniak und dampft die Lösung unter Ersatz des sich verflüchtigenden Ammoniaks ein, so daß sie eher alkalisch als sauer wird, so scheiden sich beim Erkalten der hinreichend concentrirten Lösung große farblose monokline Krystalle des

einfach-sauren Salzes, $PO_4 H (NH_4)_2$, ab, welche kühlend und etwas stechend salzig schmecken und an der Luft allmälig Ammoniak abdunsten. Das Salz löst sich in 4 Theilen kaltem, leichter in heißem Wasser, nicht in Alkohol. Beim Erhitzen zerfließt es zuerst, wird dann unter Entweichung von Wasser und Ammoniak trocken, giebt bei stärkerem Erhitzen nach und nach alles Ammoniak ab, zuletzt bleibt glasige Phosphorsäure. — Das neutrale phosphorsaure Ammonium, $PO_4 (NH_4)_3 + 3 H_2 O$, bildet sich, wenn die Lösung des einfach-sauren Salzes mit Ammoniak versetzt wird. Es ist zuweilen im Guano enthalten. — Versetzt man wässeriges Ammoniak bis zu stark saurer Reaction mit wässeriger Phosphorsäure, so krystallisirt aus der abgedampften Flüssigkeit das zweifach-saure phosphorsaure Ammonium, $PO_4 H_2 (NH_4)$. Die beiden zuletzt genannten Salze hinterlassen ebenso wie das erste beim Glühen reine Metaphosphorsäure.

Phosphorsaures Natrium-Ammonium (Phosphorsalz), $PO_4 H Na (NH_4) + 4 H_2 O$. Der ältere Name, sal urinae nativum, deutet auf das Vorkommen im Urin (im menschlichen und dem der Fleischfresser). Indessen ist das Salz keineswegs ein ursprünglicher Bestandtheil des Urins, sondern bildet sich erst bei der Fäulniß oder krystallisirt vielmehr beim Abdampfen gefaulten Urins, in welchem also der Harnstoff bereits zu kohlensaurem Ammonium geworden ist, heraus. Als Naturprodukt hat man es im afrikanischen Guano gefunden und als Mineralspecies Stercorit genannt. Wenn man auch das aus Urin krystallisirte Salz durch Umkrystallisiren reinigen kann, so stellt man das Salz doch, wenn es rein sein, u. a. als Reagens für Löthrohrversuche dienen soll, zweckmäßiger aus gewöhnlichem phosphorsaurem Natrium und phosphorsaurem Ammonium dar, indem man die heiß bereiteten concentrirten Lösungen von 5 Theilen des ersteren und 2 Theilen des anderen mischt und zur Krystallisation hinstellt.

Es krystallisirt in großen farblosen Säulen des 2- und 1gliedrigen Systems, schmeckt salzig und etwas ammoniakalisch; löst sich leicht in Wasser. An der Luft verwittert es oberflächlich unter Verlust von etwas Ammoniak. Beim Erhitzen schmilzt es zunächst in seinem Krystallwasser, giebt bei weiterem Erhitzen alles Ammoniak und Krystallwasser ab und wird darauf bei hinreichend gesteigerter Temperatur zu metaphosphorsaurem Natrium, welches zu einem klaren Glase schmilzt und durch seine Eigenschaft, mit vielen Metalloxyden zu klaren Gläsern zusammenzuschmelzen, die Anwendung des Phosphorsalzes zu Löthrohrversuchen bedingt. Seine sonstige Anwendung betreffend ist noch zu erwähnen, daß es zu den Salzen gehört, welche, indem man Zeuge mit der wässerigen Lösung tränkt, diese davor bewahren, leicht entflammt werden zu können, indem das beim Erhitzen leicht schmelzende Salz die Zeugfasern einhüllt und daher nur eine Verkohlung gestattet. Zu bedenken ist, daß, wenn zu diesem Zwecke Phosphorsalz dient, die Zeuge nach der Tränkung nicht geplättet werden dürfen, da mit eintretendem Ammoniakverluste das Salz durch die freiwerdende Phosphorsäure nachtheilig auf die Zeugfasern wirkt. Von allen zu denselben Zwecken

empfohlenen Salzen hat sich bis jetzt das wolframsaure Natrium am besten bewährt.

Die Metalle der alkalischen Erden.

§. 251. In diese Gruppe gehören die zweiwerthigen Metalle Baryum, Strontium, Calcium und Magnesium, deren Oxyde als alkalische Erden bezeichnet werden. Mit den Alkalien haben die alkalischen Erden außer den physikalischen Charakteren, welche den gemeinschaftlichen Unterschied gegen die Oxyde der Schwermetalle ausmachen, mehrere der hervortretendsten Eigenschaften gemein, sie unterscheiden sich von diesen aber außer durch die Zweiwerthigkeit besonders durch die Schwerlöslichkeit ihrer Hydroxydverbindungen sowie der kohlensauren und der nicht sauren phosphorsauren Salze. Mit dem Unterschiede in dem Löslichkeitsverhalten stehen auch diejenigen chemischen Verschiedenheiten im Zusammenhange, wodurch die Alkalinatur, z. B. im Verhalten gegen organische Stoffe, bei den alkalischen Erden mehr oder minder stark hervortritt, wenn diese auch mit den Alkalien an Affinität zu den Säuren wetteifern. Auch in dem Verhalten bei höheren Temperaturgraden, in der Eigenschaft der Silicate und in manchen andern Beziehungen documentirt sich an ihnen der chemisch-physikalische Begriff des Erdigen theils gemeinsam mit demjenigen des Alkalischen, theils im Gegensatze zu diesem. Gleichwie unter den Alkalimetallen das Kalium und Natrium in dem ausgedehnten Vorkommen ihrer Verbindungen und deren Bedeutung für den Haushalt der Natur die übrigen weit überwiegen, so ragen nach jenen Beziehungen das Calcium und Magnesium vor dem Baryum und Strontium in hohem Grade hervor. Es gilt dies ins Besondere auch von der Bedeutung für das organische Leben, welchem die Calcium- und Magnesiumverbindungen direct und indirect vielseitig dienstbar und geradezu unentbehrlich sind.

Baryum.

Zeichen: Ba, Atomgewicht = 137.

§. 252. Nachdem Scheele 1774 den Baryt als besondere Erde entdeckt, auch verschiedene Salze desselben untersucht und gleich darauf sein Landsmann Gahn den seit Anfang des 17. Jahrhunderts als Material zur Darstellung des Bologneser Leuchtsteins (Schwefelbaryum) bekannt gewesenen Schwerspath als das schwefelsaure Salz jener Erde erkannt hatte, wurde sie wegen ihres im Vergleich zu anderen Erden großen spec. Gewichts von Bergmann terra ponderosa benannt, wofür später die von dem griechischen Worte βαρύς, schwer, entnommene noch übliche Bezeichnung allgemeinen Eingang fand. Daß der Baryt ein Metalloxyd sei, folgerte Lavoisier schon 1785 aus der Aehnlichkeit seines Ver-

haltens in der Hitze mit den Metalloxyden; diese Ansicht fand jedoch erst nach der Entdeckung der Alkalimetalle ihre Begründung.

Das Baryum kommt hauptsächlich als schwefelsaures und kohlensaures Salz, ferner in einzelnen minder häufigen Mineralien, so namentlich im Barytocalcit (kohlensaures Calcium und kohlensaures Baryum), Kreuzstein oder Harmotom (Silicat von Baryt, Kali und Thonerde), Brewsterit (Silicat von Baryt, Strontian und Thonerde), Philomelan (mangansaurem Baryum), vor, außerdem gehören aber kleinere Mengen von theils schwefelsaurem, theils kohlensaurem Baryum zu den in verschiedenen Gebirgsarten weit und vielleicht ganz allgemein verbreiteten Gemengtheilen: in mehreren Feldspathen fand A. Mitscherlich 0,79 bis 2,33 Procent Baryt; ebenso konnten kleinere Mengen in einzelnen Graniten nachgewiesen werden. Besonders häufig begleitet er solche Fossilien, welche auf nassem Wege gebildet sind, z. B. Brauneisenstein, Raseneisenstein, Kalkspathe. In versteinerten Conchylien und Hölzern ist nicht selten Baryt gefunden; es deutet dies darauf hin, daß natürliche Wässer an vielen Orten Gelegenheit haben, Barytsalze aufzunehmen. Das Vorkommen derselben in Sool- und anderen Mineralwässern, in denen man wegen des gleichzeitigen Vorkommens von Schwefelsäure und wegen der Unlöslichkeit ihres Barytsalzes die Gegenwart von Baryt nicht erwarten konnte, ist jetzt, nachdem man erst näher darauf aufmerksam geworden ist, vielfach bestätigt worden; die Menge desselben wechselt jedoch in einer und derselben Quelle nach verschiedenen Jahrgängen und Jahreszeiten von kaum nachweisbaren Spuren bis zu 0,0025 Procent. Auch im Meerwasser hat Forchhammer sehr kleine Mengen von Baryt gefunden, leichter nachweisbare Mengen in organischen Meeresgebilden. Daß auch der gewöhnliche Boden zuweilen barythaltig sei, geht aus dem mehrfach constatirten Vorkommen minimaler Barytmengen in den Pflanzen hervor: schon Scheele hatte 1788 in der Asche von Bäumen und Sträuchern Baryt gefunden; aus neuerer Zeit liegen mehrfache ähnliche Beobachtungen vor; wir dürfen aber die Anwesenheit von Baryt nicht als nothwendig für die Ernährung der Pflanzen halten.

Zur Darstellung des Barymmetalles verfährt man nach Crookes folgendermaßen: zu einer gesättigten Lösung von Chlorbaryum bringt man Natriumamalgam, erhitzt auf 93°, gießt von dem gebildeten Barymamalgam die überstehende Flüssigkeit ab, kocht das Amalgam mit einer neuen Chlorbarymlösung, befreit es durch Kneten unter Wasser von den beigemengten Salzen, preßt darauf mittelst eines Tuches das überschüssige Quecksilber ab. Das so erhaltene Barymamalgam ist eine feste krystallinische Masse, welche an der Luft anläuft; sie wird in das zugeschmolzene Ende eines Rohres von schwer schmelzbarem Glase gebracht, welches über jenem Ende retortenartig gebogen ist, etwas Steinöl darauf gegossen, dieses abdestillirt und darauf unter Abschluß der Luft die Erhitzung des Amalgams bis zum Austreiben des Quecksilbers, wozu zuletzt Rothglühhitze gehört, gesteigert; nachdem das Rohr mit Verhütung des Eindringens von Luft erkaltet ist, läßt man zu dem zurückgebliebenen Baryum Steinöl treten und bewahrt es darunter auf. Das Baryum

ist ein hellgelbes Metall und sehr geneigt, sich an der Luft zu oxydiren; es schmilzt unter der Glühhitze; verflüchtigt sich nicht beim Glühen; in eine Weingeistflamme gebracht verbrennt es mit rothgrüner Flamme.

§. 253. Wir kennen 2 Oxyde des Baryums, das normale Ba O und das Superoxyd $Ba O_2$.

Das Baryumoxyd (Baryt), Ba O, wird am besten aus salpetersaurem Baryum dargestellt, indem man dieses in einer den Zutritt atmosphärischer Feuchtigkeit und Kohlensäure abhaltenden Porzellanretorte erst gelinde erhitzt und zuletzt kurze Zeit heftig glüht. Kohlensaures Baryum erfordert, um die Kohlensäure zu verlieren, entweder Mitwirkung von Kohle, welche, weil sie bei hoher Temperatur zersetzend darauf wirkt, die Abscheidung unterstützt, oder die stärkste Gebläsefeuerhitze, welcher man einen mit kohlensaurem Baryum gefüllten Platintiegel aussetzt. Das Baryumoxyd ist eine weiße oder gewöhnlich grauweiße, zerreibliche, in der Hitze des Knallgasgebläses schmelzende Masse von ungefähr 4,7 spec. Gewicht.

Baryumhydroxyd (Barythydrat, Aetzbaryt), $Ba(OH)_2$. Baryumoxyd zerfällt mit Wasser angefeuchtet zu Barythydrat; die diesen Vorgang begleitende Temperaturerhöhung ist so bedeutend, daß die Hitze sich bis zum Schmelzen des gebildeten Hydroxyds steigern kann. Die Darstellung des Barythydrats geschieht durch Eindampfen der wässerigen Lösung und Erhitzung des Abdampfungsrückstandes; die wässerige Lösung verschafft man sich, indem man zunächst durch heftiges Glühen eines Gemenges von 4 Theilen fein pulverisirtem Schwerspath mit 1 Theil Kohle Schwefelbaryum darstellt, dieses in Wasser löst, mit 7 Theilen Kupferoxyd so lange kocht, bis eine vollständige Umsetzung zu gelöstem Barythydrat und Schwefelkupfer stattgefunden hat; das Filtrat hinreichend eingedampft, giebt beim Erkalten farblose Krystalle einer wasserhaltigen Verbindung von der Zusammensetzung $Ba(OH)_2 + 8 H_2 O$. Diese Barytkrystalle werden an der Luft alsbald weißlich, in Folge der Abdunstung von etwas Krystallwasser und Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft; bei 100° schmelzen sie und verlieren bei Rothglühhitze alles Krystallwasser, wobei sie zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen, welche beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Das Barythydrat löst sich in 20 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur, bei 100° in 3 Theilen. Die wässerige Lösung, Barytwasser, ist farblos und überzieht sich an der Luft sehr bald mit einem Häutchen von kohlensaurem Baryum. Für den analytischen Chemiker ist das Barythydrat ein zu mancherlei Verwendungen nutzbares Hülfsmittel, und besonders macht es sich auch bei agriculturchemischen Untersuchungen mehrfach nützlich.

Nach seinem Verhalten zu Säuren gehört der Baryt zu den stärksten Basen. Unter den alkalischen Erden zeigt er, schon vermöge seiner relativen Leichtlöslichkeit, am hervorragendsten die alkalischen Eigenschaften in der weiteren Bedeutung des Wortes, u. a. auch im Verhalten zu Kieselerde und zu Silicaten bei der Schmelztemperatur des Barythydrats, durch letzteres Verhalten gewährt er ein Mittel, Silicate aufzuschließen,

d. h. in durch wässerige Säuren leicht zersetzbare Verbindungen überzuführen.

Baryumsuperoxyd, BaO_2, entsteht durch Hinüberleiten von trockner Luft oder trocknem Sauerstoff über schwach glühenden Baryt. Um es ganz rein zu erhalten, wird die noch mit Baryt gemengte Masse mit Wasser angerieben, allmälig mit Salzsäure übersättigt und die Chlorbaryum und Wasserstoffsuperoxyd enthaltende Lösung nach dem Filtriren mit überschüssigem Barytwasser versetzt. Dabei scheidet sich Baryumsuperoxydhydrat, $BaO_2 + 6\,H_2O$, in glänzenden Blättchen ab, welches beim Trocknen im Vacuum alles Wasser verliert. Das Baryumsuperoxyd ist besonders beachtenswerth als Material zur Darstellung des Wasserstoffsuperoxyds. In starker Glühhitze verliert es Sauerstoff und wird zu Baryumoxyd. Ebenso zersetzt es sich mit Wasser erhitzt in freiwerdenden Sauerstoff und gelöst bleibendes Baryumhydroxyd.

§. 254. Chlorbaryum, $BaCl_2 + 2\,H_2O$. Die Darstellung einer Lösung des Chlorbaryums geschieht entweder durch Zersetzung von Schwefelbaryum, welches auf die bereits oben beim Baryt angeführte Weise bereitet wird, mit wässeriger Salzsäure, oder durch Digeriren von wässeriger Salzsäure mit überschüssigem Witherit (natürlichem kohlensaurem Baryum); oder man glüht ein inniges Gemenge von 4 Theilen feingepulvertem Schwerspath, 2 Th. Chlorcalcium und 1 Th. Kienruß so lange in einem Tiegel, als sich aus der dünnflüssigen Masse Flämmchen von Kohlenoxyd entwickeln, pulvert den mit einem eisernen Löffel ausgeschöpften Tiegelinhalt nach dem Erkalten, kocht ihn mit 10 Theilen Wasser aus und filtrirt. Die wässerige Lösung eingekocht und zum Krystallisiren abgekühlt giebt Krystalle des wasserhaltigen Salzes, welche durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Sie verlieren beim Glühen das Wasser und es bleibt wasserfreies Chlorbaryum, $BaCl_2$, zurück, eine weiße, in starker Rothglühhitze schmelzende, aus dem geschmolzenen Zustande erstarrt durchscheinende Masse von 3,8 spec. Gewicht, welche schon aus der Luft in einigen Tagen Wasser aufnimmt, mit Wasser übergossen, dieses unter Wärmeentwickelung bindet. Die Krystalle sind farblose luftbeständige Tafeln, die sich in 2 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur, in $1\frac{1}{3}$ Theil von 100° lösen und einen unangenehmen bittern salzigen Geschmack haben. In concentrirter wässeriger Salzsäure ist das Salz fast gar nicht löslich, ebenso bei gewöhnlicher Temperatur in absolutem Alkohol, letzterer löst in der Wärme $\frac{1}{400}$.

Schwefelbaryum, BaS. Schwefelsaures Baryum läßt sich durch Wasserstoffgas, welches man durch ein mit dem Pulver gefülltes glühendes Rohr leitet, ziemlich leicht reduciren; statt des Wasserstoffes kann auch Leuchtgas dienen; um das gebildete Schwefelbaryum im aufgelockerten Zustande zu erhalten, mengt man den zu zersetzenden Schwerspath vor dem Einbringen in das Rohr mit Kohle, und erhält auf diese Weise ein Produkt, welches durch Ausziehen mit Wasser eine zu weiteren Verwendungen brauchbare Schwefelbaryumlösung giebt. Das gewöhnliche Verfahren der Darstellung von Schwefelbaryum beruht auf dem starken und mehrere Stunden lang andauernden Glühen eines innigen Gemenges

von 4 Theilen feinzertheiltem schwefelsaurem Baryum mit 1 Th. Kohle; ein Zusatz von Harz, Oel, Mehl u. dgl. fördert den Proceß durch Zusammenkleben der Theile. Der chemische Vorgang ist einfach der, daß die Kohle sich mit sämmtlichem Sauerstoff des schwefelsauren Baryums zu Kohlenoxyd verbindet: $SO_4\,Ba + 4\,C = Ba\,S + 4\,CO$; neben dem Schwefelbaryum findet sich aber in dem Produkt immer ein kleiner Theil Mehrfach-Schwefelbaryum und Baryt. Das reine Schwefelbaryum bildet eine weiße Masse, welche sich an der Luft durch Aufnahme von Wasser, Sauerstoff und Kohlensäure unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff zersetzt. Der durch Glühen von wasserfreiem schwefelsaurem Baryum mit wenig Kohle oder organischer Substanz dargestellte Bologneser Leuchtstein (zu Anfang des 17. Jahrhunderts in Bologna entdeckt) ist ein Gemenge von Schwefelbaryum und unzersetztem schwefelsaurem Baryum. — Beim Lösen von Schwefelbaryum in Wasser entsteht neben Baryumhydroxyd das nach der Formel $Ba\,(SH)_2$ zusammengesetzte Baryumhydrosulfid. Rein erhält man letzteres durch Sättigen von Barytwasser mit Schwefelwasserstoff; es bildet weiße und durchsichtige säulenförmige Krystalle, die sich in Wasser leicht lösen.

Wird Schwefelbaryum mit Schwefel geschmolzen oder wird in einer heißen Lösung von Baryumhydrosulfid Schwefel gelöst, so bilden sich verschiedene Polysulfide des Baryums, von denen mehrere krystallisirt erhalten werden können.

§. 255. Kohlensaures Baryum, $CO_3\,Ba$, kommt in der Natur vor als Witherit. Dieses 1783 von Withering entdeckte und nach ihm benannte Mineral findet sich in der Steinkohlenformation, im Grauwackeschiefer und Bergkalk verschiedener Gegenden Englands, im Granit, auf Erzgängen des Thonschiefers, im Feldsteinporphyr, neben Brauneisenstein oder Bleiglanz in Kalkgebirgen verschiedener Länder. Die Krystallform des Minerals ist ein wenig stumpfes Rhomboëder; das spec. Gewicht = 4,3. Dieselbe Verbindung bildet sich aus Aetzbaryt oder dessen wässeriger Lösung in Berührung mit Kohlensäure, also auch an der atmosphärischen Luft durch deren Kohlensäuregehalt. Bei gewissen quantitativen Untersuchungen von Gasgemengen geschieht die Bestimmung der Kohlensäure zweckmäßig durch titrirtes Barytwasser, mit welchem man die Luft in gehörig innige Berührung bringt und in welchem nachher der Barytgehalt wieder ermittelt wird. Die künstliche Darstellung dieses Salzes, wenn es als reines Präparat dienen soll, geschieht durch Fällung wässerigen Chlorbaryums oder salpetersauren Baryums mit kohlensaurem Ammonium und Auswaschen des Niederschlages; fällt man eine solche Lösung mit kohlensaurem Natrium, oder leitet man Kohlensäure durch ein Gemisch der Lösung mit Aetznatron, so wird der Niederschlag selbst bei starkem Auswaschen natronhaltig. Das durch Fällung erhaltene kohlensaure Baryum ist ein trocknes weißes Pulver, zuerst amorph, verwandelt sich aber nach einiger Zeit in mikroskopische Krystalle und wird dadurch schwer löslich. Aus letzterem Umstande und aus der Abhängigkeit des Löslichkeitsgrades von Salzen oder andern Stoffen, welche sich daneben in der Flüssigkeit gelöst befinden, erklären sich die abweichenden

Angaben verschiedener Chemiker über die Löslichkeit des kohlensauren Baryums; nach Fresenius erfordert 1 Th. des Salzes 14137 kochendes und 15421 kaltes Wasser zur Lösung, nach Bineau dagegen 25000 Theile. Durch Gegenwart von kohlensaurem Ammonium wird die Löslichkeit noch fast um das Zehnfache vermindert; durch Salmiak und salpetersaures Ammonium dagegen wird sie bedeutend vermehrt; von Wasser, welches mit Kohlensäure gesättigt ist, sind nur ungefähr 600 bis 800 Theile zur Auflösung erforderlich. Trotz der Schwerlöslichkeit ertheilt doch das kohlensaure Baryum dem Wasser eine schwach alkalische Reaction; dieselbe zeigt sich noch deutlicher, wenn man mit Wasser befeuchtetes kohlensaures Baryum auf geröthetes Lackmuspapier legt. In der Hitze des stärksten Gebläsefeuers sintert das kohlensaure Baryum unter Kohlensäureverlust zu einer halbgeschmolzenen Masse zusammen; bei gleichzeitigem Durchleiten von Wasserdämpfen giebt es die Kohlensäure leichter als ohne deren Mitwirkung ab, verlangt aber zu dieser Zersetzung unter allen Umständen stärkere und anhaltendere Erhitzung als kohlensaures Calcium.

Das kohlensaure Baryum ist ebenso wie alle löslichen oder im Magen löslich werdenden Baryumsalze ein starkes, dabei geschmackloses Gift und wird daher häufig zu Rattengift benutzt; wird es für diese Verwendung als ein, im Gegensatz zu arseniger Säure, dem Menschen unschädlicher Stoff empfohlen, so ist dies ein grober Irrthum: es ist für den Menschen gleichfalls ein Gift und muß daher bei seiner Handhabung die größte Vorsicht beobachtet werden.

Schwefelsaures Baryum, SO_4Ba, heißt als Mineral Schwerspath. Das Vorkommen dieses theils in deutlichen Krystallen, theils stachlich, faserig, körnig, derb oder in erdiger Varietät auftretenden Minerals ist ein nicht seltenes und dehnt sich auf verschiedene Gebirgsformationen aus; u. a. kommt es in mehrere Fuß breiten und sich weit erstreckenden Gängen am Harz vor, und wird dort bergmännisch gewonnen. Die Krystalle gehören dem zwei- und zweigliedrigen Systeme an; spec. Gewicht = 4,45; im reinsten Zustande ist der Schwerspath farblos; die nicht seltene grauweiße oder sonstige Färbung rührt von verunreinigenden Beimengungen her; er läßt sich leicht zerstoßen und zum feinsten Pulver zerreiben; durch Bestrahlung und Erwärmung bekommen die Krystalle die Eigenschaft, einige Zeit im Dunkeln zu leuchten. In starker Glühhitze schmilzt er und erstarrt beim Erkalten zu einem weißen Email. Das aus wässeriger Lösung gefällte schwefelsaure Baryum ist ein aus feinen Partikelchen bestehender weißer Niederschlag, nach dem Trocknen ein schweres weißes Pulver. Zu den vorzüglichsten Eigenschaften des schwefelsauren Baryums gehört sein außerordentlich hoher Grad von Schwerlöslichkeit in Wasser und wässerigen Säuren; hierdurch sind lösliche Baryumsalze ein dem Experimentator und Analytiker unentbehrliches Hülfsmittel geworden, um Schwefelsäure allenthalben in Lösungen zu erkennen, sie, wo sie aus andern Verbindungen abgeschieden werden soll, herauszufällen und quantitativ zu bestimmen. Umgekehrt dient Schwefelsäure als Mittel, Baryt bei qualitativen und quantitativen Untersuchungen zu fällen oder aus Lösungen zu entfernen. Es ist dabei

zu beachten, daß das schwefelsaure Baryum bei seiner Fällung andere in der Lösung enthaltene Stoffe mit niederreißt; dies hat man namentlich, im Gegensatz zum Chlorbaryum, bei Anwendung salpetersauren Baryums beobachtet, weshalb man ersteres Salz da, wo Chlorverbindungen nicht ausgeschlossen sein sollen, zur Fällung von Schwefelsäure immer dem salpetersauren Baryum vorzieht; auch ist bei quantitativer Bestimmung stets ein sehr sorgfältiges Auswaschen des Niederschlages erforderlich. Nach Fresenius erfordert 1 Th. schwefelsauren Baryums sowohl von kaltem als heißem Wasser 141000 Th. zur Lösung. Wenn gewöhnlich von seiner Unlöslichkeit in wässerigen Säuren die Rede ist, so ist das Wort noch weniger als in Bezug auf sein Verhalten zu reinem Wasser im strengen Sinne zu nehmen, vielmehr zeigt sich, daß das Salz selbst in verdünnten wässerigen Säuren bemerklich löslicher ist als in reinem Wasser, ebenso erhöhen auch manche andere Salze seine Löslichkeit, besonders Chlormagnesium; Salmiak und salpetersaures Ammonium erhöhen sie nicht. Nach den Versuchen von F. Hoppe erklärt sich die giftige Wirkung löslicher Baryumsalze daraus, daß sich in den Blutcapillaren schwefelsaures Baryum bildet, welches, indem es die Lungencapillaren verstopft, eine wesentliche Bedingung der Erhaltung des Lebens aufhebt. Durch Schmelzen mit kohlensauren Alkalien zersetzt sich das schwefelsaure Baryum in schwefelsaures Alkali und kohlensaures Baryum; weit unvollständiger geschieht diese Zersetzung beim Kochen mit der wässerigen Lösung des kohlensauren Alkalis; in der Kälte ist der Erfolg sogar ein umgekehrter. Ebenso zersetzt es sich mit Chlorcalcium geschmolzen zu Chlorbaryum und schwefelsaurem Calcium, während in wässeriger Lösung letztere Salze sich zu Chlorcalcium und schwefelsaurem Baryum umsetzen. — Die vorzüglichste technische Verwendung sowohl des gemahlenen Schwerspaths, als des auf nassem Wege gefällten schwefelsauren Baryums ist diejenige als weiße Malerfarbe, meistens gemengt mit Bleiweiß, welchem es als Deckfarbe weit nachsteht, es hat aber den Vorzug, nicht wie jenes von schwefelwasserstoffhaltiger Luft afficirt zu werden und dadurch die weiße Färbung zu verlieren.

Strontium.

Zeichen: Sr, Atomgewicht = 87,5.

§. 256. Der Name Strontianerde ist entlehnt von dem Orte Strontian in Schottland, wo man bald nach der Entdeckung des Witherits ein diesem ähnliches und zuerst damit verwechseltes Mineral fand. Ueber das Vorkommen von Strontiumverbindungen in der Natur ist im Allgemeinen dasselbe wie über den Baryt auszusagen. Die hauptsächlichsten Strontianmineralien sind der Coelestin (schwefelsaures Strontium) und Strontianit (kohlensaures Strontium), welche beide Verbindungen auch sehr vielfach im Gemenge mit andern Mineralsubstanzen, erstere namentlich in Sool- und andern Mineralwässern auftreten.

Das metallische Strontium wird entweder auf dieselbe Weise

dargestellt wie das Baryum oder durch Zersetzung von geschmolzenem Chlorstrontium durch den elektrischen Strom. So dargestellt ist es ein messinggelbes Metall von 2,504 bis 2,58 spec. Gewicht; es schmilzt in der Rothglühhitze, verbindet sich beim Erhitzen mit Sauerstoff, Chlor, Schwefel unter glänzender Lichterscheinung; mit Wasser in Berührung oxydirt es sich unter Wasserstoffentwickelung schnell zu Strontiumhydroxyd.

Strontiumoxyd (Strontian) Sr O. Es läßt sich entweder nach demselben Princip wie Baryumoxyd darstellen, oder durch heftiges Glühen von kohlensaurem Strontium, auch aus Strontiumhydroxyd, welches sich in dieser Beziehung vom Barythydrat unterscheidet, während sonst die Eigenschaften des Strontians sowie fast aller Strontiumsalze in vielfacher Beziehung an die entsprechenden Baryumverbindungen erinnern. Ausgezeichnet an den Strontiumverbindungen ist die rothe Färbung, welche sie der Flamme geben, sofern die Bedingungen derartig sind, daß sie sich darin verflüchtigen können, dem entsprechend treten auch in der rothen Region des Spectrums einer durch Strontian gefärbten Flamme eine Anzahl scharf markirter Linien hervor; salpetersaures Strontium ist ein Hauptgemengtheil der gewöhnlichen (bengalischen) Rothfeuermischungen. Die löslichen Strontiumverbindungen sind nicht giftig. Schwefelsaures Strontium löst sich in 6895 Theilen kaltem und 9638 Theilen heißem Wasser, noch schwerer in schwefelsäurehaltigem Wasser, dagegen bedeutend leichter in wässeriger Salzsäure und Salpetersäure, ebenso in Kochsalzlösung, wobei eine partielle Zersetzung mit dem Chlornatrium zu Chlorstrontium und schwefelsaurem Natrium anzunehmen ist. Kohlensaures Strontium ist in heißem Wasser viel löslicher als in kaltem: von letzterem verlangt es über 18000, von kochendem nur 1530 Theile; Ammonsalze sowie Kohlensäure vermehren die Löslichkeit.

Calcium.

Zeichen: Ca, Atomgewicht = 40.

§. 257. Die Kenntniß des Kalkes, wenigstens die Kunst des Kalkbrennens und die Benutzung des Kalkmörtels als Baumaterial finden wir schon bei den ältesten Culturvölkern und dürfen diese Kenntniß in gewisse Beziehung zu den Bedingungen der Entwickelung eines höheren Culturlebens bringen. Kalk und Kieselerde waren es besonders, an die sich der Begriff des „Erdigen" knüpfte; als beide schon als wesentlich verschieden von einander erkannt waren, hielt man doch noch bis in die Mitte des 18. Jahrhunderts die verschiedenen basischen Erden für Modificationen des Kalkes, und erst 1754 wurde die Alaunerde als von Kalk verschieden anerkannt, worauf denn auch bald die Entdeckung der Magnesia und der andern Erden folgte.

Calciumverbindungen gehören zu den am weitesten verbreiteten und am reichsten vertretenen Bestandtheilen der festen Erdrinde, des Meeres, überhaupt der natürlichen Gewässer und der organischen Naturreiche.

Gebirgsmassen, welche sich durch große Länder erstrecken, bestehen aus kohlensaurem Calcium; andere im Umfange und der Häufigkeit minder ausgedehnte aus schwefelsaurem Calcium, in einzelnen weit verbreiteten Mineralien, z. B. der Hornblende, ist kieselsaures Calcium ein Hauptbestandtheil. So weit organische Schöpfung auf der Erde reicht, dürfen wir voraussetzen, daß in den Medien und Materialien, woraus sie ihre Nahrung schöpft, Kalk enthalten sein müsse, derselbe gehört zu den Hauptbestandtheilen aller Pflanzenmassen, und was sein Vorkommen im Thierkörper betrifft, so erinnert uns daran schon die Zusammensetzung der erdigen Substanz unserer eigenen und der thierischen Knochen, der Ei- und Conchylienschalen, der Crustaceen, der Korallenstämme ꝛc. und das reiche Contingent, was selbst mikroskopische Thiere durch die Ueberreste ihrer Leibeshüllen zur Bildung sedimentärer Kalkgebirge beitragen. — Auf den Gehalt der natürlichen Wässer an Calciumverbindungen und den in dieser Beziehung obwaltenden großen Unterschied werden wir schon durch den Begriff der Härte des Wassers hingewiesen, da diese hauptsächlich durch jene Verbindungen bedingt ist. Das Wasser des Weltmeeres enthält 0,0556 bis 0,0595 Procent Kalkerde; in dem Wasser der Süßwasserseen geht dieser Gehalt auf weniger als 0,001 Procent herab.

Das massenhafte und weitverbreitete Auftreten des Kalkes in der Mineralwelt schließt aber keineswegs das und zwar nicht seltene Eintreten von Umständen aus, unter denen das Kalkquantum in dem den Gewächsen angewiesenen Standorte für die Ernährung derselben unzulänglich ist, und auch der gewöhnliche Stallmist diesem Mangel unserer Felder nicht gehörig abhilft, uns also bei der Pflanzencultur die Aufgabe erwächst, entweder durch nachhaltig wirkende Melioration den Boden für längere Zeit mit Kalk zu versorgen, oder in längeren Pausen auf entsprechende Ergänzung Rücksicht zu nehmen. Bei vielen Pflanzen und darunter bei den landwirthschaftlichen Culturgewächsen handelt es sich freilich nicht nur um die für die eigentliche Ernährung nöthige Menge assimilirbarer Calciumverbindungen, sondern daneben auch um das Vorhandensein von kohlensaurem Calcium, welches dem Auftreten der aus der Verwesung der organischen Reste hervorgehenden freien Säure vorbeugen könne. Es ist bei diesen Pflanzen daher die Kalkmenge, welche sie dem Boden entziehen, nicht allein maßgebend für den von ihnen beanspruchten und von uns bei ihrer Cultur herzustellenden Kalkgehalt des Bodens, sondern es kommen noch andere denselben vermindernde Bedingungen hinzu, besonders die den Boden tränkenden und auswaschenden (man denke an das ziemlich constante und mehr oder minder reichliche Vorkommen von Calciumsalzen in den Quellwässern) wässerigen Niederschläge; aber darum ist es doch zur Beurtheilung des Anspruchs, den die verschiedenen Culturgewächse an den Kalkgehalt des Bodens machen, und wie jedes derselben auf seine Verminderung hinwirkt, vor allen Dingen nothwendig, daß wir uns aus den Aschenanalysen der bezüglichen Gewächse über die in jedem derselben durchschnittlich gefundene Kalkmenge näher unterrichten. Es wird genügen, eine vergleichende

Zusammenstellung der auf 100 Gewichtstheile trockner Substanz der betreffenden Pflanzen oder Pflanzentheile berechneten Kalkmengen, mit Zugrundelegung der in der Tabelle auf pag. 336 in Bezug auf das Kali angenommenen durchschnittlichen Aschenprocente, zu geben, woraus sich dann analog wie beim Kali die in dem Ernteertrage einer bestimmten Bodenfläche repräsentirte Kalkmenge und die Beantwortung anderer das agronomische Interesse nahe angehender Fragen von selbst ergiebt.

Name der Pflanze resp. des Pflanzentheils	Menge von Ca O in 100 Th. der trocknen Pflanzensubst.	Name der Pflanze resp. des Pflanzentheils	Menge von Ca O in 100 Th. der trocknen Pflanzensubst.
1) Ganze Pflanzen in der Blüthezeit.		Senf	0,8
Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Mais	0,4 bis 0,5	Leindotter	0,9
		Mohn	1,0 bis 1,3
		Eicheln	0,2 = 0,27
		Bucheckern	1,0 = 1,2
		Tannensamen	0,07
		Kiefernsamen	0,09
Versch. Wiesengräser	0,5 = 1,0	3) Stroh.	
Versch. sonstige Wiesenpflanzen	1,0 = 2,0	Weizen	0,27 = 0,35
Versch. Kleearten, Wicken, Erbsen, Bohnen	1,5 = 3,5	Roggen	0,3 = 0,4
		Gerste	0,3 = 0,6
		Hafer	0,4 = 0,7
		Mais	0,16 = 0,7
Kartoffeln	2,5 = 5,0	Buchweizen	0,9
Raps, Kohl, Rübenartige Pflanzen	1,5 = 3,0	Erbsen	0,9 = 2,7
		Bohnen	0,9 = 1,5
		Wicken	1,0 = 2,4
Spörgel	2,0 = 3,0	Flachs, Hanf	1,75 = 2,5
Hopfen	3,8	4) Blätter.	
Buchweizen	1,5	Tabak	5,4 = 13,5
Versch. Ackerunkräuter, Versch. Gemüsepflanzen	1,0 = 3,0	Runkelrüben	1,4 = 2,2
		Turnips	2,8 = 3,8
Flachs, Hanf	0,5 = 1,5	Kartoffeln	1,8 = 3,5
		Weißkohl	1,2 = 2,5
2) Samen.		Möhren	5,0 = 8,0
Weizen	0,05 = 0,06	Spinat	6,0
Roggen	0,06	Hanf	1,5 = 3,5
Gerste, nackt	0,05	Hopfen	6,0 = 7,5
= mit den Spelzen	0,06	Gräser	1,0 = 1,5
Hafer, nackt	0,07	Baumlaub, im Frühj.	0,5 = 1,5
= mit den Spelzen	0,10 = 0,13	= = Herbst	5,0 = 8,0
Mais	0,03	5) Wurzeln, Knollen, Stolonen u. Zwiebeln.	
Hirse	0,035		
Buchweizen	0,18		
Erbsen	0,1	Kartoffeln	0,1 = 0,35
Linsen	0,12 = 0,18	Runkelrüben	0,25 = 2,0
Bohnen	0,2 = 9,3	Turnips	0,6 = 1,2
Wicken	0,12	Topinamburs	0,1 = 0,17
Lein	0,45 = 1,0	Möhren	1,3 = 2,0

Name der Pflanze resp. des Pflanzentheils	Menge von Ca O in 100 Th. der trocknen Pflanzensubst.	Name der Pflanze resp. des Pflanzentheils	Menge von Ca O in 100 Th. der trocknen Pflanzensubst.
Spargel	1,5 bis 1,7	Fichte, Zweige . . .	0,5
Kleewurzeln	1,2 - 3,6	Kiefer	0,06 bis 0,07
Krappwurzeln . . .	1,0	Lärche	0,13 - 0,15
Stolonen v. Huflattich	0,3	Weinrebe	0,80 - 1,0
Zwiebeln (Allium Cepa)	1,2 - 1,4	7) Rinden.	
6) Hölzer.		Rinden versch. Bäume	2,5 - 7,5
Eiche, Kernholz . . .	0,15 - 0,18	Rinden junger Triebe im Frühjahr . . .	3,0 - 5,5
- Splint . . .	0,2 - 0,4	Rinden junger Triebe im Herbst . . .	0,25 - 0,9
- Zweige . . .	0,25 - 0,45	8) Algen und Pilze.	
Rothbuche, Weißbuche, Erle	0,15 - 0,25	Meeres-Algen (Fucus etc.) . . .	8,0 - 20,0
Esche, Tanne, Fichte	0,13 - 0,15	Bierhefe	0,35 - 0,4

Die Bedeutung des Kalkes für den Pflanzenorganismus ist nicht nach einseitigen Gesichtspunkten zu bemessen: wir finden ihn ebenso wie das Kali vorzugsweise an organische Säuren gebunden, und unter diesen nimmt bei vielen Pflanzen die Oxalsäure einen so hervorragenden Rang ein, daß ein nicht geringer Theil von der trocknen Substanz des Pflanzenkörpers aus oxalsaurem Calcium besteht; als besonderes Beispiel anderweitiger in der Pflanze direct nachgewiesener Calciumsalze organischer Säuren dürfen wir des neben dem sauren weinsteinsauren Kalium im Traubensafte enthaltenen weinsteinsauren Calciums gedenken; von dem in den Pflanzenaschen enthaltenen kohlensaurem Calcium ist im Allgemeinen anzunehmen, daß es bei der Einäscherung aus pflanzensauren Calciumsalzen gebildet sei, und von letzteren gilt, was ihre Beziehung zur organischen Stoffmetamorphose in den lebenden Pflanzen betrifft, etwas Aehnliches wie von den Kaliumsalzen der organischen Säuren; die bei dieser Betrachtung nahe gelegte Vorstellung, als könnten beiderlei basische Oxyde für jenen vitalen Zweck einander vertreten, ist gewiß nur in dem beschränktesten Maße zulässig; widerlegt wird sie für viele Fälle schon aus dem innerhalb gewisser Grenzen typischen Verhältniß des relativen Gehaltes der Aschen einer und derselben Pflanze verschiedener Standorte an Kali und Kalk; auch müssen wir uns sagen, daß die so sehr verschiedenen Eigenschaften der Kalium- und Calciumsalze einer und derselben Säure eine allgemeine gegenseitige Vertretbarkeit beider Basen, in ihren Beziehungen zu der durch die Bildung organischer Säuren vermittelten Stoffmetamorphose, sehr unwahrscheinlich machen. Aus obiger Tabelle treten uns stark in die Augen fallende Verschiedenheiten im Kalkgehalte verschiedener Gewächse, verschiedener Organe einer und derselben Pflanze und desselben Pflanzentheils in seinen verschiedenen

Entwickelungszuständen entgegen: was verschiedene Gewächse betrifft, so erscheinen z. B. die Getreidepflanzen und sonstigen Gräser als kalkarm gegenüber den Leguminosen, die Kartoffeln gegenüber den Runkelrüben; den Unterschied nach den verschiedenen Organen einer und derselben Pflanze repräsentiren u. a. die sehr kalkarmen Samen gegenüber den Blättern und namentlich der Rinde; Blätter zeigen sich in späteren Entwickelungszuständen durchgängig viel reicher an Kalk als in der ersten Entwickelung, so daß hier ein gewisser Gegensatz in der Vertheilung des Kalkes und der Phosphorsäure obwaltet, d. h. mit Verminderung der Phosphorsäuremenge der Kalk zunimmt und umgekehrt. Wenn auch der Procentgehalt einzelner Pflanzentheile an Kalk niedrig erscheint, so kann doch die Asche derselben Pflanze überwiegend aus Kalk bestehen, sofern nämlich, wie bei den Hölzern, der Gehalt des betreffenden Pflanzenorganes an mineralischen Bestandtheilen überhaupt sehr gering ist.

Die nähere Ausführung über das Vorkommen von Calciumverbindungen im Thierkörper und ihre vitale Bedeutung wird am besten bei den einzelnen Calciumsalzen, welche in dieser Beziehung in Betracht kommen, geschehen.

§. 258. Das Calciummetall läßt sich ähnlich wie Baryum und Strontium durch Zersetzung von geschmolzenem Chlorcalcium mittelst des elektrischen Stromes darstellen. Gewöhnlich jedoch stellt man es aus Zinkcalcium dar, welches erhalten wird durch Zusammenschmelzen von 3 Theilen entwässertem Chlorcalcium mit 4 Theilen reinem granulirtem Zink und 1 Theil Natrium; das Zinkcalcium wird dann bis zur Verflüchtigung des Zinks in einem aus Gaskohle verfertigten Tiegel geglüht. Das Calcium ist ein messinggelbes, stark glänzendes und dehnbares Metall von 1,55 bis 1,6 spec. Gewicht; an feuchter Luft wird es bald zu Hydroxyd; das Wasser zersetzt es schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr lebhaft. In Rothglühhitze schmilzt es und verbrennt bei Luftzutritt mit intensivem gelben Lichte.

Calciumoxyd, Ca O.

Kalkerde, Kalk, Aetzkalk, gebrannter Kalk.

§. 259. Kommt in der Natur nur im gebundenen Zustande vor. Aus dem Kalkmörtel alter Baudenkmäler ist ersichtlich, daß die Kunst des Kalkbrennens und die Kenntniß der für die Architektur wichtigen Eigenschaften des Kalkes schon von sehr früher Zeit datirt. Die uns überkommene älteste schriftliche Nachricht über die Darstellung des Kalkes ist von Dioskorides und Plinius (im 1. Jahrh. unserer Zeitrechnung.

Die Darstellung des Kalkes geschieht einfach durch hinreichend starkes und anhaltendes Glühen des kohlensauren Calciums. Die Reinheit des letzteren ist maßgebend für diejenige des resultirenden Aetzkalkes, selbstverständlich sofern nicht etwa aus den Brennmaterialien andere feuerbeständige Substanzen hinzukommen. Ein annähernd reines kohlen-

saures Calcium ist der als Statuenmaterial geschätzte und uns als Abfall aus Bildhauerwerkstätten zugängliche Marmor aus Carrara in Italien. Wir benutzen daher solchen Marmor oder eine andere vorher als hinreichend rein erkannte Form des kohlensauren Calciums, um uns reinen Aetzkalk zu verschaffen. Ein minder reines Produkt erhält man aus Austerschalen. Das Brennen geschieht entweder in Tiegeln aus feuerfestem Thon (kleinere Mengen von 1 bis mehreren Grammen, wie man sie zur Bereitung von Kalkwasser ꝛc. braucht, kann man sich bequem und leicht im Platintiegel über der Gebläselampe verschaffen), welche einem Ofenfeuer bei zuletzt bis zum schwachen Weißglühen gesteigerter Hitze ausgesetzt werden, oder indem man die Marmorstücke unmittelbar zwischen die als Brennmaterial dienenden Holzkohlen legt. Sollte es sich zeigen, daß der Kalk nicht alle Kohlensäure verloren hat, so befeuchtet man ihn mit Wasser und glüht noch einmal. Die Zersetzung des kohlensauren Calciums wird wesentlich erschwert, wenn die Kohlensäure gegen andere Luft nicht diffundiren kann; daher wirkt die Gegenwart eines Gases, welches die aus dem kohlensauren Calcium austretende Kohlensäure verdrängt, besonders Wasserdampf, fördernd auf den Proceß des Kalkbrennens; auch wird derselbe unterstützt durch die Gegenwart von kohligen Substanzen, deren Kohle die Kohlensäure zu Kohlenoxyd reducirt, deshalb lassen sich auch die mit humosen Stoffen gemengten erdigen Formen des kohlensauren Calciums, welche häufig unter Torflagern und Moorerden vorkommen, relativ leicht brennen; umgekehrt läßt sich in einem verschlossenen Gefäße, in welches das kohlensaure Calcium fest eingestampft ist, dasselbe bis fast zum Schmelzen oder wenigstens starkem Zusammensickern erhitzen, ohne seine Kohlensäure zu verlieren.

Das Kalkbrennen im großen Maßstabe, um den Kalk als Mörtelmaterial oder zu andern technischen oder landwirthschaftlichen Zwecken zu verwenden, geschieht entweder in Gruben, die unvollkommenste, am meisten Brennmaterial erfordernde Methode; oder in Meilern, indem man die Kalksteinstücke mit Steinkohle geschichtet in Haufen setzt und die Verbrennung so leitet, daß der gehörige Hitzegrad erreicht wird, der gebrannte Kalk aber nicht mit der Steinkohlenasche verschlackt; oder in Feldöfen, die aus den Kalksteinen selbst errichtet werden, indem man die größern Steine zu einer Feuergasse zusammensetzt und die kleinen darüber aufschüttet; oder endlich, und das ist die gewöhnlichste, einem eigentlichen Fabrikationsbetriebe am meisten entsprechende Methode, in eigenen gemauerten Oefen, welche man Kalköfen nennt. Die Einrichtung und der Betrieb dieser Oefen sind nach der Art des Brennmaterials und namentlich darnach verschieden, ob man periodisch oder continuirlich brennt. Alle Arten von Brennmaterial, Holz, Torf, Braunkohle, Steinkohle, Coaks, sind zu gebrauchen. Die periodischen Kalköfen sind in der Form und Einrichtung verschieden; eine der einfacheren Einrichtungen ist folgende: der abgestumpft-eiförmig gestaltete Ofenraum hat unten eine seitliche gewölbte Heizöffnung, von wo aus man bei Beginn des Betriebes über der Soole oder dem Roste — einem durchbrochenen flachen Gewölbe aus Backsteinen — größere geeignet geformte Kalksteine gewölbartig

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

zusammenstellt, so daß dadurch ein nach der Heizthür offener Feuerraum gebildet wird; von der oberen Oeffnung — der Gicht — aus füllt man den Ofen mit Kalksteinen vollends an, indem man dafür sorgt, daß die größeren in die Mitte zu liegen kommen und gleichmäßig vertheilte Zwischenräume bleiben; zu oberst schichtet man eine Decke von kleinen Steinen; nachdem langsam angeheizt ist, steigert man allmälig die Hitze, bis die Zersetzung des kohlensauren Calciums vollendet, oder der Kalk gahr gebrannt ist, was man an dem weißglühenden Leuchten der Steine unter der Decke erkennt; nach dem Erkalten, wozu etwa 12 Stunden hingehen, nimmt man den Kalk heraus, und darnach ist der Ofen zu einer neuen Beschickung disponibel. Wenn der Betrieb des Kalkbrennens ein auf längere Zeit fortgesetzter sein soll, sind die continuirlichen Kalköfen bei weitem zweckmäßiger wegen Ersparniß an Brennmaterial, Zeit und Arbeit, da der Betrieb sich nicht auf einzelne Brände vertheilt, nach denen jedesmal der Ofen erkalten muß, um beim Beginn eines neuen Brandes langsam wieder angeheizt zu werden. Der in den Ofenraum geworfene Kalkstein sinkt darin nieder und gelangt, nachdem er auf seinem Wege durch den Schachtraum Regionen von immer höher gesteigerter Temperatur allmälig passirt hat, in den untern Raum, von wo er durch besondere Abzugskanäle herausgezogen wird; in dem Maße wie eine Aufschüttung niedersinkt, wird von Zeit zu Zeit eine neue Kalksteinportion aufgeworfen, und so setzt sich der Betrieb ohne Unterbrechung fort. Man hat zwei wesentlich verschiedene Einrichtungen der continuirlichen Kalköfen, je nachdem das Brennmaterial von drei in einer gewissen Höhe über dem Boden des Ofenschachtes liegenden von außen zugänglichen Heizöffnungen aus eingebracht wird, die Verbrennung also an diesen Feuerstellen stattfindet, oder in den trichterförmigen Schacht abwechselnde Schichten von Brennmaterial (Torf, Braunkohle oder Steinkohle) und Kalkstein eingeschüttet werden. — Der durchschnittliche Gewichtsverlust der Kalksteine beim Brennen beträgt 45 Procent; an Volumen dagegen verlieren sie nur 10 bis 20 Procent; 1 Kubikmeter wiegt $12^1/_2$ bis $13^2/_3$ Centner.

Wenn im Kalksteine neben dem kohlensauren Calcium Kieselerde oder Silicate, besonders Thon, enthalten sind, so verbinden sich diese mit dem Kalk, und das ganze Produkt erfährt dadurch eine Modification in seinen Eigenschaften, welche von wesentlicher Bedeutung für seinen Werth sind. Der letztere kann bei einem gewissen Verhältniß des Kieselerde- und Thongehaltes und bei gleichmäßiger Mengung mit dem kohlensauren Calcium wesentlich gesteigert sein, sofern das aus einem solchen Gemisch hervorgehende Produkt die Eigenschaften des sogenannten hydraulischen Kalkes hat. Bei dem gewöhnlichen Kalkbrennen gelten jene Beimengungen als den Werth des Kalkes vermindernd, und wenn ihre Menge bis zu 20 Procent und mehr steigt, muß das Brennen mit besonderer Vorsicht geschehen, um der zu hoch gesteigerten Temperatur vorzubeugen, welche die Kalksilicatbildung und dadurch das sogenannte Todtbrennen des Kalkes begünstigt, welches bei dem reinen kohlensauren Calcium und den ihm in der Zusammensetzung sich nähernden

Kalksteinen nicht zu befürchten ist. Auf den hydraulischen Kalk werden wir noch besonders zurückkommen müssen. Ein dem Landwirth häufig disponibles Material zum Kalkbrennen ist das bereits oben erwähnte erdige kohlensaure Calcium, aus zerfallenen Schalen von Süßwasserconchylien bestehend, welche in den Flach- oder Tiefländern der norddeutschen Ebenen als mehr oder minder mächtige Schicht unter Wiesenboden, Torf- und Moderlagern, überhaupt auf dem Grunde ehemaliger Wasseransammlungen, sehr verbreitet vorkommen. Der Gehalt dieser Erdkalke an kohlensaurem Calcium steigert sich nicht selten auf mehr als 90, ja selbst über 95 Procent. Sie sind immer ein sehr beachtenswerthes Material, woraus sich, nachdem die Masse zu Ziegeln geformt ist, ein guter, als Mörtel brauchbarer oder mindestens zu landwirthschaftlicher Verwendung geeigneter Kalk brennen läßt.

Der Aetzkalk ist im reinen Zustande weiß, porös, leicht pulverisirbar, jedoch dabei fest genug, um ohne Gefahr des Zerkrümelns verpackt und transportirt werden zu können; das spec. Gewicht beträgt 3,16 (selbstverständlich ist das scheinbare spec. Gewicht wegen der Porosität bedeutend geringer). Er ist einer der feuerbeständigsten Körper: selbst vor dem Knallgasgebläse erreicht man keine bemerkliche Verflüchtigung, ebenso kein vollkommenes Schmelzen, sondern nur ein starkes Zusammensintern. Die Unschmelzbarkeit und die intensive Lichtentwickelung, welche der Kalk beim stärksten Glühen zeigt, bedingen seine Anwendung zum sogenannten Drummond'schen Lichte. Der aus gewöhnlichen Kalksteinen dargestellte Aetzkalk ist nicht weiß, sondern graugelblich gefärbt; die verunreinigenden Beimengungen sind: Kieselerde, Thon, Magnesia, Eisenoxyd, auch wohl lösliche Salze, deren Gegenwart wohl zu beachten ist, wenn das aus solchem Kalk bereitete Kalkwasser als Reagens dienen soll.

§. 260. Calciumhydroxyd (Kalkhydrat, gelöschter Kalk), $Ca(OH)_2$. Das gewöhnliche sogenannte Löschen des Kalkes ist der durch Uebergießen mit Wasser veranlaßte Vorgang der Umwandlung des Kalkes in Kalkhydrat, besteht also in der chemischen Bindung von Wasser. Die bei diesem Vorgange freiwerdende Wärmemenge ist ausreichend, ein Wasserquantum, welches das Mehrfache vom Gewichte des Kalkes beträgt, bis zum Sieden zu erhitzen oder eine entsprechende Menge von Wasser zu verdampfen; daher erklären sich die das gewöhnliche Kalklöschen begleitenden Erscheinungen. Betheiligt sich daran eine nur eben zur Hydratbildung ausreichende oder nur wenig größere Menge von Wasser, so beobachtet man im Dunkeln ein mehr oder minder lebhaftes Leuchten, und es kann sich die Temperatur bis zur Entzündung von Schwefel, Schießpulver und selbst Holz steigern, der Kalk also zu einem feuergefährlichen Körper werden, bei dessen Aufbewahrung und Transport schon aus dieser Rücksicht gehörige Sicherung gegen das Naßwerden nöthig ist. Durch die Kalkpartikelchen, welche beim Kalklöschen mit dem Wasserdampf emporgerissen werden, ist die hierbei häufig wahrgenommene alkalische Wirkung des Dampfes auf das Geruchsorgan bedingt, welche um so stärker hervortritt, je mehr auf diese Weise oder durch andere Ursachen der eingeathmeten Luft Kalkstaub beigemengt ist. Die Schnelligkeit,

womit der Kalk nach dem Befeuchten mit Waſſer ſich löſcht, iſt von ſeiner Reinheit und von dem beim Brennen wirkſam geweſenen Hitzegrade abhängig; reiner und nicht über die zur Austreibung der Kohlenſäure nöthige Temperatur erhitzter Kalk löſcht ſich beim Befeuchten faſt augenblicklich; bei dem gewöhnlichen Kalk beginnt das Löſchen meiſtens erſt nach 5 bis 10 Minuten oder auch nach längerer Zeit, ſetzt ſich aber dann von der Stelle aus, wo es eingeleitet wurde, ſchnell durch die übrige Maſſe fort. Die beim Eintauchen eines Kalkſtückes in Waſſer zuerſt ſich entwickelnde Luft iſt nur atmoſphäriſche Luft, welche von den Poren eingeſchloſſen war und durch das Waſſer verdrängt wird. Die Poroſität erklärt ſich aus dem Umſtande, daß das Volumen des kohlenſauren Calciums beim Brennen ſich weit weniger vermindert, als das Gewicht. Nimmt man das Kalkſtück, nachdem es durchfeuchtet iſt, aus dem Waſſer heraus, ſo zerfällt es in Folge der alsbald eintretenden Hydratbildung zu einem zarten weißen Pulver, da die mechaniſch aufgenommene Waſſermenge ungefähr ſoviel beträgt als chemiſch gebunden wird und durch die Löſchhitze verdampft. Wirkt während des Löſchens eine größere Menge von Waſſer mit, etwa ſo viel wie beim Kalklöſchen zum Zwecke der gewöhnlichen Mörtelbereitung zur Verwendung kommt (das Verhältniß des Kalkes zum Waſſer bemißt ſich daraus, daß erfahrungsmäßig 1 Theil guten Kalkſteins ungefähr $3\frac{1}{2}$ Theil ſteifen Kalkbrei, ebenſo dem Gewichte nach 1 Theil fetter Kalk $3\frac{1}{2}$ Th. ſteifen Kalkbrei liefert), ſo reſultirt ein Kalkhydrat, welches ungebunden gebliebenes, nur mechaniſch aufgenommenes Waſſer eingeſchloſſen enthält, und durch dieſes die eigenthümliche breiige Beſchaffenheit erhält. Je nach der Menge dieſes Waſſers bietet das Gemiſch in ſeiner Conſiſtenz alle Uebergänge von einer kaum knetbaren Maſſe bis zur ſogenannten Kalkmilch dar. Ebenſo wie tropfbarflüſſiges Waſſer den gebrannten Kalk hydratiſirt, kann dies durch Waſſerdampf bewirkt werden, wenn alſo der Kalk der Einwirkung feuchter Luft ausgeſetzt iſt; durch letztere zerfällt er leicht zu ſtaubigem Kalkhydrat, welches in dieſer Form noch zu manchen techniſchen und ökonomiſchen Verwendungen geeignet bleibt, aber ſchon wegen eines gewiſſen Gehaltes an Kohlenſäure, welche zugleich mit dem Waſſerdampfe aus der Luft abſorbirt war, dem ohne Mitwirkung der letzteren gelöſchten Kalke für die meiſten Verwendungszwecke nachſteht.

Das Kalkhydrat, wie man es durch Löſchen des Kalkes mit der hierzu gerade ausreichenden Menge von Waſſer erhält, iſt ein aus amorphen Partikelchen beſtehendes zartes weißes Pulver; ebenſo zeigen ſich auch die feſten Theilchen deſſelben in dem Kalkbrei und der Kalkmilch unter dem Mikroſkop durchaus unkryſtalliniſch. Durch verſchiedene Umſtände läßt ſich das Kalkhydrat aber auch kryſtalliniſch erhalten: am einfachſten durch Verdunſten von Kalkwaſſer, d. i. einer wäſſerigen Kalklöſung, unter gänzlichem Abſchluß von kohlenſäurehaltiger Luft, alſo etwa unter einer Glocke über Schwefelſäure oder in einem trocknen und kohlenſäurefreien Luftſtrome. Es iſt daher auch nicht unwahrſcheinlich, daß innerhalb des gewöhnlichen Kalkmörtels, wenn er an der Luft eintrocknet,

sich der Gehalt solcher Mörtel an Silicaten auf die ursprüngliche Beschaffenheit des zum Mörtel verwandten Kalkes zurückführen läßt.

Die Menge von Kalkbrei, welche nöthig ist, um die Zwischenräume zwischen grandigem Sande oder einem Gemische von gröberem und feinerem Sande, dessen Körner dicht zusammenliegen, gerade auszufüllen, beträgt weit weniger als dem Verhältnisse des Kalkbreies zum Sande bei dem gewöhnlichen Mörtel entspricht; es bemißt sich jene Menge ungefähr nach der wasserhaltenden Kraft des zusammengerüttelten Sandes: beträge diese 8 Volumprocente, d. h. so viel, daß 100 Volumina des Sandes 8 Vol. Wasser in die Zwischenräume aufnehmen können, so würde dies zugleich das Volumverhältniß ausdrücken, wonach Kalkbrei dem Sande beizumischen sein würde, um ihn mit diesem zu einem dichten Gemische zusammenzukneten oder zu pressen; bei 1 Vol. Kalkbrei auf 9 Vol. Sand würden die Sandkörner an den Berührungsstellen noch durch eine bemerkliche Menge Kalk von einander getrennt bleiben, oder dieses Kalkhydrat würde beim Austrocknen des Kalkbreies als ein alle Sandkörner unter einander zusammenleimender Körper wirken, das Gemisch also zu einem homogenen Gemenge von relativ großer Festigkeit werden können. Nach diesen Gesichtspunkten erklärt sich die Leistung des bekannten Kalk-Sand-Baues, bei welchem entweder ganze Mauern unmittelbar aus einem bloßen Gemische von viel Sand mit wenig Kalk aufgeführt, oder zunächst nur Steine aus Kalk und Sand geformt werden.

In den Eigenschaften des durch Löschen gewöhnlichen Kalkes erhaltenen Kalkhydrates liegt es begründet, daß der mit quarzigem Sande daraus bereitete Mörtel in Berührung mit überschüssigem Wasser erweicht, also seine Wirksamkeit als leimendes Bindemittel verliert; selbst wenn er an der Luft schon erhärtet war, hebt Nässe seine Festigkeit wieder auf; eine Erhärtung unter Wasser oder wohl gar unter Einwirkung fließenden Wassers kann um so weniger stattfinden. Es ist daher die Anwendbarkeit solchen Mörtels bei Wasserbauten und allen sonstigen Mauerungen, wo der Mörtel dauernder oder abwechselnder Durchnässung unterworfen ist, ausgeschlossen. Im Gegensatze nun zu dem gewöhnlichen Kalkmörtel verhalten sich die sogenannten hydraulischen Mörtel. Man kann diese in zwei Hauptkategorien scheiden: zu der einen, schon von älterer Zeit her in Italien und Holland in Gebrauch gewesenen, wird zwar auch gewöhnlicher Kalk verwendet, aber statt des Sandes wird dem Kalkbrei das Pulver eines Thonerdesilicates zugesetzt, welches die Eigenschaft hat, sich auf nassem Wege mit Kalk so zu zersetzen, daß ein unlösliches, in Wasser nicht erweichendes, die übrigen Gemengtheile vielmehr zu einem festen Ganzen zusammenhaltendes Kalk-Thonerde-Silicat entsteht, und dem von diesem eingeschlossen bleibenden überschüssigen Kalkhydrate Gelegenheit bleibt, durch allmälige Umwandlung in kohlensaures Calcium gleichfalls zu erhärten. Nicht alle Thonerdesilicate sind hierzu geeignet, namentlich nicht der ungebrannte Thon, sondern vorzugsweise nur solche, welche durch Einwirkung höherer Temperatur gebildet oder wenigstens einer solchen unterworfen gewesen sind; unter den Naturprodukten dieser

Art haben als Material zu solchen hydraulischen Mörteln einige von Alters her eine besondere Berühmtheit, so namentlich die nach ihrem Vorkommen zu Puzzuolo bei Neapel benannte Puzzolane, ein an der Südwestseite der Apenninen zusammenhängende Hügel von großer Ausdehnung bildendes, von seiner ursprünglichen Stätte durch fließendes Wasser nach seiner jetzigen Lagerstätte hingeschwemmtes vulkanisches Produkt von mehr oder minder erdiger Beschaffenheit; ferner der in den Schiefergebilden des Rheinufers u. a. im Brohlthale eingelagert vorkommende aber auch anderweitig nicht selten auftretende Duckstein oder Traß, gleichfalls ein ursprünglich bimssteinartiges vulkanisches Produkt. Je feiner diese oder andere ihnen in der Zusammensetzung und Entstehungsweise ähnliche Massen (Kunstprodukte solcher Art sind z. B. viele nicht bis zu völliger Verglasung gebrannte schwer schmelzbare Thonwaaren) gemahlen sind, um so besser sind sie für die chemische Einwirkung des Kalkes vorbereitet. — Die andere Kategorie der hydraulischen Cemente ist durch den jetzt allgemein verbreiteten und an vielen Orten mit großem Vortheil fabricirten Portland-Cement repräsentirt. Man versteht darunter das Produkt des unter Einhaltung eines entsprechenden Tempergturgrades bis zu einem gewissen Grade des Zusammensinterns bewerkstelligten Brennens natürlich vorkommender oder künstlich bereiteter Gemische von kohlensaurem Calcium mit Thon. Sie sind so zusammengesetzt, daß in 100 Gewichtstheilen auf 55 bis 63 Kalk 20 bis 22,5 Kieselerde, 5 bis 10 Thonerde, 2 bis 5 Eisenoxyd und 1 bis 2 Alkalien kommen. Nach dem Brennen werden diese Produkte fein gemahlen und zum Schutz gegen Feuchtigkeit in kleine Tonnen verpackt aufbewahrt. Sollen sie zur Verwendung kommen, so wird das Pulver allein oder gewöhnlich unter Zusatz des gleichen bis mehrfachen Volums Sand mit Wasser angerührt; hierbei, sowie bei der Verarbeitung des Breies zu plastischen Werken, zum Abputz von Wänden oder als eigentlicher Mörtel muß man sich soweit beeilen, daß die Masse nicht mehr gerührt, überhaupt bewegt wird, wenn der durch das Wasser bewirkte chemische Proceß und die Krystallisation des Kalkhydrats eingeleitet ist; der Zeitraum, innerhalb dessen dieser Moment eintritt, ist von der Qualität des Cements abhängig und läßt sich im Allgemeinen nach der eintretenden Erwärmung bemessen; letztere ist beim Anrühren des Cements mit Wasser weit geringer als beim Löschen des gewöhnlichen Kalkes und beträgt meistens überhaupt nur wenige Grade. Was den chemischen und physikalischen Vorgang anbetrifft, durch welchen sich die Erhärtung des Cements erklärt, so ist diese sehr wahrscheinlich eine Folge der Bildung von krystallinischem Kalkhydrat. Zweierlei den hydraulischen Kalk betreffende Punkte haben für den Landwirth ein besonderes Interesse: einmal, sofern er zu beachten hat, ob auf seinem Grund und Boden sich etwa Materialien finden, welche zur Cementfabrikation sich eignen und vermöge des günstigen Zusammenwirkens mit wohlfeilem Brennmaterial und anderen für die Fabrikation günstigen Bedingungen die Anlage einer Cementfabrik motiviren könnten; die andere an jeden Landwirth mehr oder minder herantretende Frage ist: welchen Gebrauchswerth er den als landwirthschaftliche

Geräthe dienenden Cementfabrikaten, insbesondere den Wasserbehältern, Krippen, Futtertrögen ꝛc. beizumessen habe. Im Allgemeinen steht diesen Verwendungen nichts entgegen, vorausgesetzt, daß jene Fabrikate aus gutem Material und kunstgerecht verfertigt sind; ausgeschlossen von der Berührung mit Cement müssen aber alle wässerigen Gemische von saurer Beschaffenheit, also Branntweinschlempe, Milchabgänge ꝛc. sein, oder das aus dem Cement verfertigte Gefäß muß mit einem die unmittelbare Einwirkung der sauren Flüssigkeit auf den Kalk abhaltenden Firniß durchtränkt und überzogen sein.

Von den Eigenschaften des Kalkhydrates ist noch das auf seine Löslichkeit Bezügliche hervorzuheben. Bei gewöhnlicher Temperatur ist 1 Theil Kalk in ungefähr 750 Th. Wasser löslich; die Löslichkeit vermindert sich mit Zunahme der Temperatur in dem Verhältniß, daß bei 100° 1300 Th. Wasser zur Auflösung erforderlich sind, bei 0° dagegen nur 650; daher kommt es, daß das bei niederer Temperatur mit Kalk gesättigte Wasser in der Siedehitze Krystalle von Kalkhydrat absetzt. In Kali- und Natronlauge ist der Kalk so wenig löslich, daß die bei der Bereitung dieser Laugen aus kohlensaurem Alkali mit Kalk darin gelöst bleibende Menge des letztern ein Minimum beträgt; selbst bei der Verdünnung, daß auf 1 Theil Kali oder Natron 100 Theile Wasser kommen, findet sich, wenn man diese schwache Lauge mit überschüssigem Kalk kocht, nachher nur $^1/_{50000}$ Kalk darin. Die wässerige Lösung des Kalkes heißt Kalkwasser; dasselbe ist wasserklar, schmeckt alkalisch herbe, bedeckt sich an der Luft bald mit einem Häutchen von kohlensaurem Calcium, welches unter dem Mikroskope aus einem Aggregate von kleinen Rhomboëdern bestehend erscheint. Bei der Bereitung des Kalkwassers, welches zu analytischen Zwecken, namentlich zu volumetrischer Bestimmung der Kohlensäure dienen soll, ist sorgfältig darauf zu achten, daß der Kalk, woraus es bereitet wird, frei von Alkalien sei, wovon kleine Mengen sich in den gewöhnlichen Kalksteinen, also auch in dem daraus dargestellten Kalk befinden; bei der Bereitung des Kalkwassers sind sie in den ersten Auszügen enthalten; hat man eine gegebene Menge Kalk mit größerer Menge Wasser ausgezogen, so sind die späteren Auszüge alkalifrei.

§. 261. In seiner Anwendbarkeit für gewerbliche und ökonomische Zwecke gehört der Kalk zu den wichtigsten Stoffen. Als Baumaterial hat er von alter Zeit her Städte gründen helfen und an der Verbreitung menschlicher Cultur einen wesentlichen Antheil gehabt. Es möge in Bezug auf seine chemisch-technische Anwendung genügen, an die Fabrikation von Glas, Chlorkalk, ätzenden Alkalien und unzähligen Gegenständen, wozu jene wiederum das Hülfsmaterial darbieten, und an viele Verwendungen von untergeordneter Bedeutung, denen wir in der Technik und im alltäglichen Leben allenthalben begegnen, nur im Allgemeinen zu erinnern. Die speciell landwirthschaftliche Benutzung ist gleichfalls vielfältig und bedeutungsvoll. Um den Kalk nach dieser Seite hin allseitig und gründlich zu schätzen, bedarf es eines näheren Eingehens auf die Art und Weise, wie er sich chemisch und physikalisch gegen die organischen und unor-

ganischen Bestandtheile des Bodens, gegen Düngergemische und gegen lebende Körper verhält.

Die Wirkung des Kalkes als Düngungs- und Boden-Meliorationsmittel ist schon im Alterthume bekannt und geschätzt gewesen. Noch immer müssen wir den Kalk zu den wichtigsten Mitteln der Steigerung der Fruchtbarkeit des Bodens zählen, wenn auch in der neueren Zeit die Aufmerksamkeit sich verhältnißmäßig weit mehr andern Düng- und Meliorationsmitteln, namentlich denen, welche mehr direct der Pflanzenernährung dienen, zugewandt hat. Die in manchen Fällen glänzenden Erfolge der Kalkdüngung haben früher dazu geführt, ihr einen weit universelleren Werth beizulegen, als ihr bei näherer Prüfung zukommt. Zu einer richtigen Werthschätzung möchten etwa folgende Gesichtspunkte dienen: Zunächst haben wir uns daran zu erinnern, daß der Kalk einer von den wesentlichen Bestandtheilen der lebenden Pflanze ist und daß die von verschiedenen Kategorien unserer Culturgewächse beanspruchten Mengen desselben sehr ungleich sind; der theils durch den Uebergang in die Pflanzen, theils durch Auswaschung im Boden eintretende Mangel an löslichen Calciumverbindungen wird daher durch Kalk ebenso gut wie durch verschiedene Kalksalze Ersatz finden können, und wenn es sich nur hierum, nicht zugleich um die aus den alkalischen Eigenschaften des Kalkes sich herleitenden besonderen Wirkungen handelt, wird man sich rücksichtlich der in einem concreten Falle zu wählenden Calciumverbindung für diejenige zu entscheiden haben, welche unter den gegebenen Umständen am wohlfeilsten zu haben und dem Boden einzuverleiben ist. Die landwirthschaftlichen Culturgewächse verlangen aber nicht nur den zu ihrer eigentlichen Ernährung nöthigen Kalk, sondern zugleich dasjenige Quantum von kohlensaurem Calcium im Boden, welches genügt, dem Auftreten der aus den verwesenden organischen Bodengemengtheilen hervorgehenden sauren Beschaffenheit des Bodens vorzubeugen. Hat sich ein Mangel an kohlensaurem Calcium eingestellt, erkennbar an dem Nachlassen der Fruchtbarkeit des Bodens und an dem Ueberhandnehmen der Unkräuter, denen jene saure Beschaffenheit zusagt oder unschädlich ist, so muß demselben unter allen Umständen abgeholfen werden; dies geschieht in der Regel durch Mergel; wo aber letzterer oder eine andere den mechanischen Eigenschaften nach die leichtere und gleichmäßigere Vertheilung von kohlensaurem Calcium im Boden gestattende Form des kohlensauren Calciums nicht disponibel ist, muß auf andere Weise die entsprechende Abhülfe geleistet werden; ob dies nun durch irgend andere basische Stoffe zu erreichen sei, ist ohne praktische Bedeutung, wenn die betreffenden Stoffe entweder zu theuer sind oder auf irgend eine Weise schädliche Nebenwirkungen, etwa durch Ueberladung des Bodens mit leicht löslichen Salzen, durch ein den Pflanzen unzuträglich großes Maß von alkalischer Beschaffenheit u. dgl. hervorbringen. Von allen Surrogaten des pulverförmigen kohlensauren Calciums oder der an solchem reichen Erdgemische (Mergel, Torfasche ꝛc.) empfiehlt sich zur Entsäuerung des Bodens nur der gebrannte Kalk, da derselbe zu Staub gelöscht sich leicht und gleichmäßig im Boden zertheilen läßt und überhaupt

diejenigen Bedingungen darbietet, welche hier wesentlich in Betracht kommen. Wollte man da, wo es an Mergel oder pulverförmigem kohlensaurem Calcium fehlt, aber dichter Kalkstein disponibel ist, letzteren durch mechanische Zerkleinerungsmittel in den hinreichend pulverisirten Zustand versetzen, so würde sich in vielen, vielleicht den meisten Fällen die Kostenberechnung dafür gegenüber dem Brennen der Kalksteine resp. dem Ankauf gebrannten Kalkes zu Gunsten des letzteren herausstellen. Selbstverständlich wird man die sich etwa darbietende Gelegenheit, den durch schlechte Aufbewahrung oder überhaupt unabsichtlich zu Staub gelöschten Kalk, welcher in benachbarten oder eigenen Kalkbrennereien abfällt und zur Mörtelbereitung untauglich geworden ist, wohlfeil zu erhalten, resp. sich zu berechnen, für die landwirthschaftliche Verwendung nicht ungenutzt lassen. Um über die Menge von Kalk, da wo das Düngen damit die Mergelung ersetzen soll, den nöthigen Anhalt zu haben, ist Folgendes in Betracht zu ziehen: Im großen Durchschnitt dürfen wir den Gehalt des Mergels (es gilt dies wenigstens für die Diluvialmergel der großen norddeutschen Ebene) an kohlensaurem Calcium nicht höher als 10 Procent (das darin enthaltene Calciumoxyd also zu 5, 6) veranschlagen; nehmen wir nun ferner den Gehalt der Kalksteine an kohlensaurem Calcium durchschnittlich zu 90 Procent an, woraus sich der Kalkgehalt des gebrannten Kalkes zu etwas über 78 Procent berechnet, so sind nach dem Gehalte an Calciumoxyd 14 Gewichtstheile Mergel einem Gewichtstheile gebrannten Kalkes gleichzustellen, es würde also, wenn man zu einer auf 15 bis 20 Jahre ausreichenden Mergelung gegen 100000 Pfd. Mergel auf die Hektare annimmt, das Aequivalent an Kalk in runder Summe 7000 Pfd. betragen, oder es würden, wenn die Wirkung der Kalkdüngung nur auf 4 Jahre ausreichen soll, 1750 Pfd. Kalk pro Hektare erforderlich sein. Wird diese Menge mit der Ackerkrume bis auf 6 Zoll Tiefe gleichmäßig vermischt, so läßt sich annehmen, daß der ganze Kalk schon in kürzester Zeit, jedenfalls früher als eingreifende chemische Einwirkungen desselben auf den Boden möglich sind, zu kohlensaurem Calcium geworden sein werde; es ist ein Verhältniß von 1 Theil Kalk auf ungefähr 3000 Bodenmasse, und diese braucht nur ein einziges Mal auf den ihrer wasserhaltenden Kraft entsprechenden Grad durchnäßt zu sein, um dem Kalke die zu seiner vollständigen Auflösung erforderliche Menge Wasser darzubieten und denselben auf diese Weise in den für die Umwandlung in kohlensaures Calcium günstigsten Zustand zu versetzen. Soll der Kalk die ätzende Eigenschaft, welche er vor dem kohlensauren Calcium voraus hat, im Boden zur Geltung bringen, so wird dies entweder nur nach Maßgabe des Obwaltens der Bedingungen geschehen können, wodurch seiner beschleunigten Umwandlung in kohlensaures Calcium vorgebeugt wird, oder es wird sich auf die unmittelbar nach dem Mischen des Kalkes mit dem Boden sich vollziehenden chemischen Vorgänge beschränken. Bei genauer Erwägung dieser Verhältnisse kommen wir zu dem Resultate, daß manche von den Erwartungen, welche man von der Kalkdüngung gehegt hat, unbegründet oder übertrieben waren, namentlich alle diejenigen, welche von der Voraussetzung ausgehen, daß der Kalk im Boden

hinreichend lange ätzend bleibe, um aus dem Feldspath Kali frei zu machen und überhaupt auf die schwerzersetzbaren Mineralgemengtheile des Bodens in ähnlicher Weise zu wirken wie es geschieht, wenn er mit dem Pulver derselben und bei Gegenwart von Wasser unter Luftabschluß längere Zeit in Berührung ist. Dagegen läßt sich recht wohl annehmen, daß manche die chemischen Verhältnisse des Bodens vortheilhaft abändernde Wirkungen des Kalkes unmittelbar nach seinem Aufbringen, also bevor eine Bindung durch Kohlensäure stattfinden konnte, eintreten; bei dem Versuche, dies an Beispielen näher zu erörtern, müssen wir uns gestehen, daß wir nur wenig Concretes und ganz Bestimmtes aussagen, vielmehr nur an einiges Allgemeine von Zersetzung löslicher Eisen- und Thonerde-Salze, gerbstoffartiger und anderer organischer Stoffe, von Anregung und Beschleunigung des Verwesungsprocesses u. s. w. erinnern können, und es drängt sich dabei immer wieder die Frage auf: ob nicht das kohlensaure Calcium in gleichem Sinne und wenn auch langsamer, doch zu demselben praktischen Resultat führend wirken könne. Jedenfalls werden wir überall da, wo es sich um Erzielung eines schnellen und eines aus den stark alkalischen Eigenschaften des Kalkes sich herleitenden energischeren Effectes handelt, dem Aetzkalk unter den Bodenverbesserungsmitteln die ihm gebührende Werthschätzung auch ferner nicht versagen. Von entschiedenerem und größerem Nutzen ist uns der Kalk bei der Compostbereitung, bei der Verwerthung von schwerer verweslichen Modererden und in allen sonstigen Fällen, wo vegetabilische und animalische Stoffe oder Stoffgemische zu schneller Zersetzung und in den Zustand gebracht werden sollen, welcher sie für den Düngungszweck am geeignetsten erscheinen läßt. Dabei leistet er uns zugleich den in vielen Fällen wichtigen Nebendienst der auf der Absorption von Schwefelwasserstoff und anderer stinkender Fäulnißgase beruhenden Desinficirung. Der Stickstoffverlust in Form von Ammoniak, welches der Kalk frei macht und zur Verflüchtigung bringt, überwiegt nur dann die durch die Kalkbeimischung bedingten Vortheile und Annehmlichkeiten, wenn ein erheblicher Theil des Stickstoffs schon in der Verbindungsform eines Ammoniaksalzes vorhanden war, z. B. beim Guano, in gefaultem Harn u. dgl.; ist dies aber nicht der Fall, so hat der Kalkzusatz im Allgemeinen weniger Bedenken, als vielfach geäußert sind, da aus Hornsubstanz, Albuminaten und anderen hierbei in Betracht kommenden stickstoffhaltigen organischen Verbindungen entweder überhaupt nur ein Theil des Stickstoffs als Ammoniak auftritt, oder dieses gleich bei seinem Entstehen durch mechanisch absorbirende Körper, später durch Uebergang in Salpetersäure ꝛc. vor Verflüchtigung geschützt ist.

Es ist hier noch eine eigenthümliche mechanische Wirkung des Kalkes auf erdige Stoffe, besonders den Thon, zu erwähnen, welche mit den interessanten Klärungs- und Sedimentirerscheinungen zusammenhängt. Rührt man eine lehmige Erde mit Wasser an, so bedarf es eines nur äußerst geringen Zusatzes von Kalkwasser, einem Quantum von höchstens 1 Theil gelöften Kalkes auf 10,000 Gewichtstheile aufgeschlämmter Erde entsprechend, um zu bewirken, daß nach dem Umschütteln des Gemenges

sofort eine Klärung in der Masse eintritt, indem die lehmigen Gemengtheile der Erde sich flockig zusammenballen und in dem klarwerdenden Wasser sich niedersenken, während ohne Mitwirkung des Kalkwassers das Gemisch lange trübe geblieben wäre. Der Kalk übt hierbei eine ähnliche mechanische Wirkung wie auch manche andere Stoffe, z. B. Leimlösung, kohlensaures Ammonium, Alaun und andere Salze. Die aus dem geklärten Gemische sich niedersenkenden flockigen Massen bilden einen Bodensatz, welcher weit voluminöser ist als der, wo kein Klärmittel wirksam war, läßt sich auch entsprechend leicht wieder aufrühren und filtriren. Ohne auf die technische Verwerthung dieses Verhaltens, z. B. bei der Behandlung des zur Ziegelfabrikation und ähnlichen Verwendungen bestimmten Thons näher einzugehen, soll hier nur noch aufmerksam gemacht werden auf das bei den bisherigen Studien der mechanischen Verhältnisse des Bodens unbeachtet gebliebene Verhalten, welches die mit Kalkwasser sedimentirten Erden beim Austrocknen zeigen: findet dieses nämlich so statt, daß die Erde dabei nicht gerührt wird, so zeigt dieselbe nach dem Trocknen einen um so größeren Grad von Lockerheit oder Mürbigkeit im Gegensatze zu dem Verhalten, was dieselbe aus reinem Wasser abgesetzte Erde darbietet, je mehr der Thon darin prävalirt. Ebenso zeigt sich auch beim Uebergießen von Thon, welcher durch Austrocknen aus dem nassen Zustande zu einer festen Masse erhärtet war, ein deutlich hervortretender Unterschied, je nachdem das Durchnässen mit reinem Wasser oder mit Kalkwasser geschieht; er wird durch letzteres in ein Aggregat von krümlichen und bröcklichen Partikelchen zertheilt und behält, wenn man ihn wieder trocknen läßt, diese aufgelockerte Beschaffenheit, ähnlich wie wenn der Frost darauf gewirkt hätte. Es erscheint hiernach wohl der Mühe werth, weitere Beobachtungen und Versuche darüber zu machen, wie man bei der Bearbeitung schweren Lehm- und Thonbodens Kalk mitwirken lassen müsse, um die für die Cultur solcher Erden so höchst wichtige Krümelung zu erreichen.

Unter den den Landwirth interessirenden Nutzungen des Kalkes darf endlich diejenige nicht unbeachtet bleiben, welche sich aus seiner ertödtenden Wirkung auf schädliche Pflanzen und Thiere herleitet; es gehört dahin das Bestäuben der von Schnecken, gewissen Raupenarten und anderem Ungeziefer heimgesuchten Culturgewächse mit Mehlkalk, ebenso die Anwendung des letzteren oder auch einer dünnen Kalkmilch zur Zerstörung parasitischer Pilze.

Die Verbindungen des Calciums mit Schwefel und den Halogenen.

§. 262. Einfach-Schwefelcalcium, CaS, ist ein in der Natur sich häufig bildendes Produkt der durch Berührung mit faulenden organischen Stoffen bei Abschluß der Luft vor sich gehenden Zersetzung des schwefelsauren Calciums, gehört also auch zu den Gemengtheilen des Stoffgemisches, welches aus mit Gyps versetzten Düngergemischen entsteht, wenn diese jenen Bedingungen unterworfen waren. Die Reduction des

Gypses zu Einfach-Schwefelcalcium geschieht auch durch heftiges Glühen desselben mit Kohle in einem bedeckten Tiegel; es ist dies eins von den Mitteln, die Verbindung rein und in trockner Form zu erhalten. Partiell findet derselbe Vorgang statt beim gewöhnlichen Verbrennen von gypshaltigem Torf oder Moder; dies ist insofern von Interesse, als der Schwefelcalciumgehalt der Asche solcher Körper, erkennbar an der Schwefelwasserstoffentwickelung beim Anhauchen und noch mehr beim Uebergießen mit einer Säure, uns auf ihren Gypsgehalt aufmerksam macht und zu Versuchen der Benutzung des betreffenden Moders oder seiner Asche als Düngungsmittel einladet, besonders in den Fällen, wo eine Gypsdüngung indicirt erscheint; umgekehrt darf man erwarten, daß da, wo mit solchen Modern oder Aschen gedüngt war, das Aufbringen von Gyps erfolglos sein werde. — Durch Glühen eines innigen Gemenges gleicher Theile Aetzkalk und Schwefel in einem verschlossenen Tiegel erhält man die Kalkschwefelleber, ein Gemenge von Einfach-Schwefelcalcium mit schwefelsaurem Calcium und Calciumpolysulfiden. Das Schwefelcalcium ist eine röthlich- oder gelblichweiße zerreibliche, unschmelzbare, in trockner Luft sich nicht verändernde, an feuchter und kohlensäurehaltiger Luft etwas Schwefelwasserstoff entwickelnde, hepatisch schmeckende Substanz und gehört zu den Körpern, welche, von der Sonne bestrahlt, einige Zeit ein phosphorisches Licht entwickeln (Canton's Phosphor). Wiederholt mit viel Wasser gekocht, zerfällt es langsam in sich lösendes Calciumhydrosulfid und Kalkhydrat. Ersteres, $Ca(SH)^2$ erhält man auch als wässerige Lösung durch Hineinleiten von Schwefelwasserstoff in Wasser, worin Kalkhydrat oder Schwefelcalcium angerührt ist; die farblose Lösung schmeckt scharf bitter und hepatisch, reagirt alkalisch und wirkt erweichend auf das thierische Haar, woraus sich die Anwendbarkeit des Gaskalkes, d. i. der Kalkmilch, welche zur Reinigung des Steinkohlengases von Schwefelwasserstoff gedient hat, zur Enthaarung der Felle herleitet; die Lösung läßt sich im Vacuum oder in einer Wasserstoffatmosphäre eindampfen, die Verbindung zersetzt sich aber zuletzt in entweichendes Schwefelwasserstoffgas und Schwefelcalcium. Soll Kalk zur Absorption von Schwefelwasserstoff dienen, so zeigt sich ein Gemenge von Kalkhydrat mit schwefelsaurem Natrium wirksamer als wässeriges Kalkhydrat; es bildet sich in jenem Gemenge Calciumhydrosulfid und schwefelsaures Calcium.

Kocht man Kalkhydrat längere Zeit mit Schwefel, so erhält man eine gelb gefärbte Lösung von Calciumpolysulfiden und unterschwefligsaurem Calcium. Durch Einwirkung von Säuren sowie von atmosphärischer Luft wird diese Lösung zersetzt unter Abscheidung von Schwefel in sehr feinvertheilter Form (Schwefelmilch). Dies Verhalten dieser Lösung kann man benutzen, um Pflanzenoberflächen auf zweckmäßige Weise mit einer fest anhaftenden Schicht von Schwefel zu überziehen, und dadurch Milben, desgleichen manche parasitische Pilze zu zerstören oder die betreffenden Pflanzen vor der durch solche Organismen verursachten Erkrankung zu schützen. An Topfgewächsen erzielte günstige

sofort eine Klärung in der Masse eintritt, indem die lehmigen Gemengtheile der Erde sich flockig zusammenballen und in dem klarwerdenden Wasser sich niedersenken, während ohne Mitwirkung des Kalkwassers das Gemisch lange trübe geblieben wäre. Der Kalk übt hierbei eine ähnliche mechanische Wirkung wie auch manche andere Stoffe, z. B. Leimlösung, kohlensaures Ammonium, Alaun und andere Salze. Die aus dem geklärten Gemische sich niedersenkenden flockigen Massen bilden einen Bodensatz, welcher weit voluminöser ist als der, wo kein Klärmittel wirksam war, läßt sich auch entsprechend leicht wieder aufrühren und filtriren. Ohne auf die technische Verwerthung dieses Verhaltens, z. B. bei der Behandlung des zur Ziegelfabrikation und ähnlichen Verwendungen bestimmten Thons näher einzugehen, soll hier nur noch aufmerksam gemacht werden auf das bei den bisherigen Studien der mechanischen Verhältnisse des Bodens unbeachtet gebliebene Verhalten, welches die mit Kalkwasser sedimentirten Erden beim Austrocknen zeigen: findet dieses nämlich so statt, daß die Erde dabei nicht gerührt wird, so zeigt dieselbe nach dem Trocknen einen um so größeren Grad von Lockerheit oder Mürbigkeit im Gegensatze zu dem Verhalten, was dieselbe aus reinem Wasser abgesetzte Erde darbietet, je mehr der Thon darin prävalirt. Ebenso zeigt sich auch beim Uebergießen von Thon, welcher durch Austrocknen aus dem nassen Zustande zu einer festen Masse erhärtet war, ein deutlich hervortretender Unterschied, je nachdem das Durchnässen mit reinem Wasser oder mit Kalkwasser geschieht; er wird durch letzteres in ein Aggregat von krümlichen und bröcklichen Partikelchen zertheilt und behält, wenn man ihn wieder trocknen läßt, diese aufgelockerte Beschaffenheit, ähnlich wie wenn der Frost darauf gewirkt hätte. Es erscheint hiernach wohl der Mühe werth, weitere Beobachtungen und Versuche darüber zu machen, wie man bei der Bearbeitung schweren Lehm- und Thonbodens Kalk mitwirken lassen müsse, um die für die Cultur solcher Erden so höchst wichtige Krümelung zu erreichen.

Unter den den Landwirth interessirenden Nutzungen des Kalkes darf endlich diejenige nicht unbeachtet bleiben, welche sich aus seiner ertödtenden Wirkung auf schädliche Pflanzen und Thiere herleitet; es gehört dahin das Bestäuben der von Schnecken, gewissen Raupenarten und anderem Ungeziefer heimgesuchten Culturgewächse mit Mehlkalk, ebenso die Anwendung des letzteren oder auch einer dünnen Kalkmilch zur Zerstörung parasitischer Pilze.

Die Verbindungen des Calciums mit Schwefel und den Halogenen.

§. 262. Einfach-Schwefelcalcium, CaS, ist ein in der Natur sich häufig bildendes Produkt der durch Berührung mit faulenden organischen Stoffen bei Abschluß der Luft vor sich gehenden Zersetzung des schwefelsauren Calciums, gehört also auch zu den Gemengtheilen des Stoffgemisches, welches aus mit Gyps versetzten Düngergemischen entsteht, wenn diese jenen Bedingungen unterworfen waren. Die Reduction des

Gypses zu Einfach-Schwefelcalcium geschieht auch durch heftiges Glühen desselben mit Kohle in einem bedeckten Tiegel; es ist dies eins von den Mitteln, die Verbindung rein und in trockner Form zu erhalten. Partiell findet derselbe Vorgang statt beim gewöhnlichen Verbrennen von gypshaltigem Torf oder Moder; dies ist insofern von Interesse, als der Schwefelcalciumgehalt der Asche solcher Körper, erkennbar an der Schwefelwasserstoffentwickelung beim Anhauchen und noch mehr beim Uebergießen mit einer Säure, uns auf ihren Gypsgehalt aufmerksam macht und zu Versuchen der Benutzung des betreffenden Moders oder seiner Asche als Düngungsmittel einladet, besonders in den Fällen, wo eine Gypsdüngung indicirt erscheint; umgekehrt darf man erwarten, daß da, wo mit solchen Modern oder Aschen gedüngt war, das Aufbringen von Gyps erfolglos sein werde. — Durch Glühen eines innigen Gemenges gleicher Theile Aetzkalk und Schwefel in einem verschlossenen Tiegel erhält man die **Kalkschwefelleber**, ein Gemenge von Einfach-Schwefelcalcium mit schwefelsaurem Calcium und Calciumpolysulfiden. Das Schwefelcalcium ist eine röthlich- oder gelblichweiße zerreibliche, unschmelzbare, in trockner Luft sich nicht verändernde, an feuchter und kohlensäurehaltiger Luft etwas Schwefelwasserstoff entwickelnde, hepatisch schmeckende Substanz und gehört zu den Körpern, welche, von der Sonne bestrahlt, einige Zeit ein phosphorisches Licht entwickeln (Canton's Phosphor). Wiederholt mit viel Wasser gekocht, zerfällt es langsam in sich lösendes Calciumhydrosulfid und Kalkhydrat. Ersteres, $Ca(SH)^2$ erhält man auch als wässerige Lösung durch Hineinleiten von Schwefelwasserstoff in Wasser, worin Kalkhydrat oder Schwefelcalcium angerührt ist; die farblose Lösung schmeckt scharf bitter und hepatisch, reagirt alkalisch und wirkt erweichend auf das thierische Haar, woraus sich die Anwendbarkeit des Gaskalkes, d. i. der Kalkmilch, welche zur Reinigung des Steinkohlengases von Schwefelwasserstoff gedient hat, zur Enthaarung der Felle herleitet; die Lösung läßt sich im Vacuum oder in einer Wasserstoffatmosphäre eindampfen, die Verbindung zersetzt sich aber zuletzt in entweichendes Schwefelwasserstoffgas und Schwefelcalcium. Soll Kalk zur Absorption von Schwefelwasserstoff dienen, so zeigt sich ein Gemenge von Kalkhydrat mit schwefelsaurem Natrium wirksamer als wässeriges Kalkhydrat; es bildet sich in jenem Gemenge Calciumhydrosulfid und schwefelsaures Calcium.

Kocht man Kalkhydrat längere Zeit mit Schwefel, so erhält man eine gelb gefärbte Lösung von Calciumpolysulfiden und unterschwefligsaurem Calcium. Durch Einwirkung von Säuren sowie von atmosphärischer Luft wird diese Lösung zersetzt unter Abscheidung von Schwefel in sehr feinvertheilter Form (Schwefelmilch). Dies Verhalten dieser Lösung kann man benutzen, um Pflanzenoberflächen auf zweckmäßige Weise mit einer fest anhaftenden Schicht von Schwefel zu überziehen, und dadurch Milben, desgleichen manche parasitische Pilze zu zerstören oder die betreffenden Pflanzen vor der durch solche Organismen verursachten Erkrankung zu schützen. An Topfgewächsen erzielte günstige

Erfahrungen lassen vermuthen, daß bei Anwendung eines geeigneteren Verfahrens sich auch im Großen günstige Erfolge erzielen lassen werden.

§. 263. Chlorcalcium, $CaCl_2$. In wässeriger Lösung kommt Chlorcalcium nicht selten als Bestandtheil von Sool- und andern Quellwässern vor; da es bei der Verdampfung der Soolwässer zum Zwecke der Kochsalzgewinnung gelöst bleibt, so ist der Chlorcalciumgehalt der Mutterlauge aus solchen Soolen relativ zum ursprünglichen Gesammtgehalte an Chlorverbindungen sehr gesteigert; es giebt aber auch Soolwässer ohne Chlorcalcium, und lassen sich die Soolen überhaupt je nach ihrem Gehalte oder Nichtgehalte daran in zwei große Gruppen theilen. Das Meerwasser gehört zu den kein Chlorcalcium enthaltenden salinischen Wässern; es ist wenigstens angemessen, bei der Berechnung der in dem Meerwasser analytisch bestimmten Salzbestandtheile das gesammte Calcium als schwefelsaures Calcium und zum Theil als kohlensaures Calcium in Rechnung zu stellen. Aus dem Umstande, daß die aus manchen Gebirgsarten, z. B. Feldsteinporphyren und Graniten, hervorkommenden Quellen oder auch die künstlich bereiteten wässerigen Auszüge des pulverisirten Gesteins Chlorcalcium enthalten, darf man auf das Präformirtsein desselben in der betreffenden Gebirgsart schließen. Zu den Mineralien, welche es chemisch gebunden und dadurch in unlösliche Form gebracht enthalten, gehört der Apatit, worüber beim phosphorsauren Calcium das Nähere angegeben sein wird. Eingesprengt kommt Chlorcalcium nicht selten im Steinsalz und manchen Gypsarten vor. Von der Bildung von Chlorcalcium im Zusammenhange mit derjenigen des kohlensauren Natriums in feuchten Mauern, wo unter Mitwirkung gewisser äußerer Bedingungen das Kochsalz aus den zur Mörtelbereitung verwendeten Materialien oder aus der capillar emporsteigenden Bodenfeuchtigkeit sich mit dem Mörtelkalke in entsprechender Weise umsetzt, ist schon früher die Rede gewesen. Da ähnliche Bedingungen auch im gewöhnlichen Boden obwalten können, so ist es denkbar, daß Chlorcalcium ein Bestandtheil mancher Ackererden sei, und sein natürliches Vorkommen in Verbindung mit phosphorsaurem Calcium erinnert uns zugleich daran, daß im Boden solche apatitartige Verbindungen gleichfalls auftreten mögen.

Das zu verschiedenen praktischen Verwendungen dienende Chlorcalcium gewinnt man durch Verdampfen der Lösung, welche man von der Darstellung der Kohlensäure aus kohlensaurem Calcium und wässeriger Salzsäure erhält, oder als Nebenprodukt von der Bereitung des ätzenden und kohlensauren Ammoniums. Wird Aetzkalk in Chlorgas erhitzt, so wird dieses gebunden und auf 2 Volumina des verschwundenen Chlors wird 1 Vol. Sauerstoff frei. Salzsäuregas wird von erhitztem Kalk begierig und unter Wärmeentwickelung absorbirt, es bilden sich Chlorcalcium und Wasser. Beim Aufträpfeln starker wässeriger Salzsäure auf Aetzkalk beobachtet man im Dunkeln schwache Lichtentwickelung.

Im trocknen Zustande ist das Chlorcalcium eine weiße, bei Rothglühhitze schmelzende, nach dem Erstarren aus dem geschmolzenen Zustande durchscheinende krystallinische Masse; vom Sonnenlichte bestrahlt wird es für kurze Zeit schwach leuchtend (Homberg's Phosphor); beim Glühen

an der Luft zersetzt sich ein kleiner Theil desselben mit dem atmosphärischen Wasserdampf, so daß Salzsäure entweicht und Kalk gebildet wird, welcher dem Chlorcalcium beigemengt bleibt; bei reichlicherem Zutritt von Wasserdampf zu erhitztem Chlorcalcium ist die Zersetzung bedeutend. Das Chlorcalcium hat große Neigung, Wasser anzuziehen; mit Wasser zusammengebracht erwärmt es sich; Gasen, mit denen es in Berührung ist, entzieht es den Wasserdampf und dient hierdurch dem experimentirenden Chemiker als ein ausgezeichnetes Mittel, Gase zu trocknen, ebenso das bei gewissen chemischen Processen auftretende Wasser so zu binden, daß es vermöge der Gewichtsvermehrung des Chlorcalciumrohrs, durch welches die wasserhaltigen Produkte hindurchgeleitet wurden, quantitativ bestimmt werden kann. Der freien Luft ausgesetzt wird es durch Wasseranziehung schnell feucht und zerfließt alsbald; feste Gegenstände mit seiner Lösung befeuchtet erhalten sich an der Luft feucht; aus mit Wasserdampf gesättigter Luft absorbirt selbst die Lösung noch viel Wasser. Auch in Alkohol ist das Chlorcalcium leicht löslich. Der Geschmack ist bitterlich herbe.

Aus der bis zur Syrupsconsistenz in der Wärme abgedampften Lösung krystallisirt das Chlorcalcium beim Erkalten mit 6 Molekülen (49,333 Procent) Wasser, $Ca\,Cl_2 + 6\,H_2\,O$, in gestreiften sechsseitigen Säulen; dieses krystallisirte Chlorcalcium, so benannt im Gegensatze zu dem entwässerten, schmilzt bei mäßigem Erwärmen (29°); im Vacuum über Schwefelsäure verliert es schon bei 25° $^2/_3$ seines Wassers und wird dadurch zu einer undurchsichtigen kalkähnlich aussehenden Masse. Beim Erhitzen an der Luft bis 200° entweicht dieselbe Menge von Wasser; die rückständige trockne porös aussehende Verbindung verliert bei stärkerem Erhitzen, jedoch noch vor dem Schmelzen, unter starkem Aufblähen alles Wasser, und ist in dieser Form wegen der großen Lockerheit besonders geeignet, Gase auszutrocknen. Zu seiner Auflösung braucht das krystallisirte Chlorcalcium bei 0° die Hälfte, bei 16° nur $^1/_4$ seines Gewichtes Wasser; beim Auflösen beobachtet man Wärmebindung; dieselbe ist beim Mischen krystallisirten Chlorcalciums mit Schnee sehr bedeutend (bis — 48°) und giebt ein ausgezeichnetes Mittel zur Hervorbringung niedriger Temperaturgrade.

Zu eigentlich landwirthschaftlicher Verwendung kommt reines Chlorcalcium nicht, wohl aber ist die Gegenwart des Salzes in anderen diesem Zwecke dienenden Salzgemischen, z. B. in unreinem Kochsalz oder noch mehr in Soolmutterlaugen und den aus solchen Laugen dargestellten Düngsalzen, beachtenswerth; seine Gegenwart (neben der von Chlormagnesium) im Kochsalz bedingt, daß dieses an der Luft feucht wird und daß es bitterlich schmeckt, daher z. B. zum Salzen feiner Butter nicht zu empfehlen ist. In Düngergemischen kann das Chlorcalcium ähnlich dem Gyps zur Bindung von kohlensaurem Ammonium wirken; eine direct nachtheilige Wirkung auf die Pflanzen ist von ihm weniger als von Chlormagnesium zu befürchten.

§. 264. Fluorcalcium, Flußspath, $Ca\,Fl_2$. Ueber das Vorkommen dieser Verbindung in der unorganischen und organischen Natur

ist das Nöthige schon beim Fluor erwähnt. Als Mineral tritt sie entweder in deutlich krystallinischer Gestalt (als Würfel oder in Uebergängen von dieser zu anderen Formen des regulären Krystallsystems), oder in derben, bald dicht, bald locker aggregirten Massen auf. Die Krystalle sind im reinsten Zustande farblos, durchscheinend, glasglänzend; gewöhnlich sind sie mehr oder minder violett oder bläulich, grünlich, gelblich, röthlich, auch wohl dunkel gefärbt. Spec. Gewicht = 3,15. In der Hitze des Porzellanofenfeuers schmilzt der Flußspath und erstarrt beim Erkalten als oktaëdrisch-krystallinische Masse von dem ursprünglichen spec. Gewicht; Zusatz von Gyps, ebenso Schwerspath, erhöht die Schmelzbarkeit; letzteres erinnert daran, daß er als Zuschlag beim Schmelzen von manchen Erzen als Flußmittel dient; im Gemenge mit Gyps und Schwerspath dient er zu der Emailmasse für eiserne Kochgeschirre. Ein hirsekorngroßes Stück Flußspath läßt sich vor dem Löthrohr zu einer klaren Perle schmelzen, zersetzt sich aber bei fortgesetztem Erhitzen durch die Einwirkung des Wasserdampfes allmälig so, daß Flußsäure entweicht und Kalk zurückbleibt. War der Flußspath von der Sonne bestrahlt oder mäßig erhitzt, so phosphorescirt er einige Zeit; die durch stärkeres oder öfteres Erhitzen verloren gegangene Fähigkeit, durch Wärme phosphorisch zu werden, erlangt er durch Insolation wieder. In Wasser ist der Flußspath unlöslich, dagegen löst er sich in wässerigen Säuren: mit kalter Schwefelsäure giebt er, vorausgesetzt, daß er frei von Kieselerde ist, eine durchsichtige fadenziehende Flüssigkeit, in welcher erst beim Erwärmen auf 40° die mit Fluorwasserstofffäureentwickelung verbundene Zersetzung eintritt; auch concentrirte wässerige Salzsäure und Salpetersäure lösen ihn, jedoch ohne daß die Lösung zähe erscheint; aus den kalten Lösungen in Säuren scheidet Wasser das Fluorcalcium wieder ab, da verdünnte Säuren nicht oder nur wenig lösend wirken. Leichter löslich in verdünnten Säuren (nicht in Essigsäure) ist das auf nassem Wege gefällte amorphe Fluorcalcium, welches man erhält durch Vermischen eines gelösten Kalksalzes mit der Lösung von Fluorkalium oder einer ähnlichen Verbindung; der so entstehende Niederschlag ist eine durchscheinende opalisirende Gallerte, welche sich, weil sie das Filter verstopft, schwer filtriren läßt. Auch das durch Zusatz von wässeriger Flußsäure zu der concentrirten Lösung eines Calciumsalzes flockig gefällte Fluorcalcium ist amorph, dagegen das durch Behandeln von frisch gefälltem kohlensaurem Calcium mit wässeriger Flußsäure sich bildende ein körnig krystallinisches Pulver.

Verbindungen des Calciums mit sauerstoffhaltigen Säuren.

§. 265. **Kohlensaures Calcium, kohlensaurer Kalk**, CO_3Ca. An der Zusammensetzung der festen Erdrinde hat das kohlensaure Calcium einen hervorragenden Antheil; die Hauptmasse ganzer Gebirgszüge und Länder besteht daraus; außerdem sind die ursprünglichen Kalksteingebirge vielfach in Katastrophen mechanischer Zertrümmerung und Fortfluthung

anderweitiger Gebirgsmassen mit hineingezogen, ihre Trümmer haben sich den steinigen, sandigen und erdigen Ablagerungen, welche den fruchtbaren Boden und Untergrund großer Länderstriche ausmachen, beigemischt, oder es sind ähnliche Gemenge auf ruhigerem Wege gebildet, wie wir dies z. B. noch fortgesetzt an der Grenze verwitternder Kalksteingebirge sehen, deren Brocken sich einfach durch Niederfallen der umgebenden Erdmasse beimischen; auch hat von jeher die Löslichkeit des kohlensauren Calciums in Wasser zu seiner Verbreitung von dem ursprünglichen Lagerungsorte aus und zur Bildung neuer Ablagerungen erdiger und steiniger Massen, welche zum größeren oder kleineren Theile daraus bestehen, im weitesten Umfange gewirkt.

Die in der Natur vorkommenden Formen des kohlensauren Calciums lassen sich nach verschiedenen Eintheilungsprincipien in eine große Zahl von Gruppen und Unterabtheilungen bringen. Zunächst ist eine Verschiedenheit bedingt durch die zweierlei Krystallformen, die kalkspathartige und die arragonitische, und außerdem die amorphe Modification, in welcher das kohlensaure Calcium auftritt; ferner kommt wesentlich in Betracht, ob und wie organische Gebilde mit ihren kalkigen Organtheilen und deren Fragmenten bei der Entstehung der natürlichen Formen des kohlensauren Calciums mitgewirkt haben oder nicht; die versteinerungsführenden Kalksteine können wiederum von sehr verschiedener Aggregat- und sonstiger Beschaffenheit sein, je nach der Größe und Gestaltung des Minerals, welches durch seinen ursprünglichen Gehalt an kohlensaurem Calcium die Grundmasse ausmachte; ob es Conchylien, Korallen, Polythalamien ꝛc. waren, ferner je nachdem die kalkigen Reste der Organismen in lockerer Anwendung zusammengehäuft blieben oder die Höhlungen und Zwischenräume mehr oder minder mit krystallinischem kohlensaurem Calcium, welches sich aus wässeriger Lösung abschied, ausgefüllt wurden; selbstverständlich leiten sich aus der Menge und Beschaffenheit der den versteinerungsführenden sowohl wie versteinerungsleeren kohlensauren Kalk begleitenden Stoffe und der Art und Weise, wie sie zur mehr oder minder innigen Mengung mit ihm gelangten, noch weitere Eintheilungsprincipien der natürlichen Formen desselben her. Ohne uns näher auf diese Verschiedenheiten einzulassen, sei hier nur noch über die Vertheilung des kohlensauren Calciums auf die verschiedenen Gebirgsformationen Einiges erwähnt. Zu den ältesten Gebilden des Erdkörpers, deren Ursprung theils dem Alter nach über die Zeit des ersten Auftretens organischer Schöpfung hinausliegt, theils als Produkt feuriger Eruption angesehen wird, gehört der Urkalk oder körnige Kalkstein, auch weißer Marmor genannt; er bildet Lager und Gänge hauptsächlich im Gneiß, aber auch im Glimmerschiefer und anderen älteren Gebirgsarten, und erscheint als derbe Masse von körnig blättriger bis höchst feinkörniger Struktur; ebenso wie andere Marmorarten läßt er sich ansehen als zwischenraumloses Aggregat kleiner dicht verwachsener Kalkspathkrystalle, verhält sich also zu freiliegenden allseitig ausgebildeten Kalkspathkrystallen etwa wie Hutzucker zum Candis; die durch ihre Anwendung als Statuenmaterial berühmten Marmorarten (von Carrara, Naxos ꝛc.) sind rein

weiß, etwas durchscheinend, es kommen aber auch vermöge der Gegenwart von Eisenoxyd und anderen färbenden Beimengungen röthliche, bläuliche, grünliche und graue Varietäten vor; häufig sind den Kalksteinen im Urgneiß krystallinische Silicate und andere Mineralien, u. a. auch Graphit, beigemengt. Ein besonderes agronomisches Interesse bietet dieser Kalkstein schon wegen seines beschränkten Vorkommens und wegen des Widerstandes, welchen er verwitternden Einflüssen entgegenstellt, nicht dar. — Die Kalksteine der Uebergangsformation zeigen in der Reinheit und dem Aggregatverhalten große Mannigfaltigkeit; es sind darin viele Formen des gemeinen Kalksteins, der Schieferkalksteine, minder häufig Kalkthonschiefer und körniger Kalkstein vertreten. Unter den gemeinen Kalksteinen dieser Formationen zeichnen sich manche durch dichte und feinkörnige Beschaffenheit in Verbindung mit bunter Farbenzeichnung aus; sie heißen dann gewöhnlicher Marmor und dienen wegen dieser Färbung und wegen der Polirfähigkeit vielfach zu architektonischen Ornamenten oder andern Kunstwerken; die geaderte (marmorirte) Zeichnung ist häufig durch feine Streifen weißen oder gefärbten Kalkspathes, von denen die Masse durchzogen ist, bedingt; die dunkelgraue und schwärzliche Färbung ist gewöhnlich durch eingemengte bituminöse Stoffe bedingt, deren Gegenwart man durch den Geruch beim Erwärmen und daran erkennt, daß die Farbe beim Glühen in der Luft verschwindet; anderweitige Färbungen sind durch Eisenoxyd oder sonstige, das kohlensaure Calcium begleitende Beimengungen bedingt. Die Schieferkalksteine dieser Formation verdanken ihre eigenthümliche geschichtete Struktur dem Durchzogensein von Thonschiefer; durch die Verschiedenheit der Färbung des letzteren von der des eigentlichen Kalksteins, welcher in die schiefrige Grundmasse gewissermaßen eingeflochten ist, ist die an ihnen nicht selten besonders schön hervortretende Marmorzeichnung bedingt. Die Einschlüsse organischer Reste in den Uebergangskalksteinen betreffend, sind außer den vielen der Formation eigenthümlichen Conchylien besonders Korallen und Crinoïdenreste zu nennen, aus denen manche dieser Kalksteine fast ausschließlich bestehen. Die gewöhnliche Lagerungsform der Uebergangskalksteine ist in Stöcken und Lagern von meistens kleineren Dimensionen und alsdann reihenförmig angeordnet oder vertheilt, oder auch in weit ausgedehnten Schichtensystemen. Wenn auch die Uebergangskalksteine in der Regel zu fest und derb sind, als daß sie zur Verwitterung, also zur Bildung fruchtbaren Bodens geneigt oder zu landwirthschaftlichen Meliorationszwecken geeignet wären, so kommen doch als Zwischenlager der eigentlichen Kalksteinschichten nicht selten Mergel und Mergelschiefer vor, denen eine ihrem mechanischen Verhalten entsprechende Bedeutung nach jener Beziehung beizulegen ist. — Der Steinkohlenformation eigenthümlich ist eine besondere außerordentlich verbreitet und in großer Mächtigkeit auftretende Art von Kalkstein, welcher nach diesem Vorkommen Kohlenkalkstein oder auch, weil er in mehreren Gegenden Englands sich zu bedeutenden Bergketten erhebt, Bergkalkstein heißt; er ist gewöhnlich dunkelgrau aber auch gelb oder röthlich gefärbt, meistens von derber oder krystallinisch körniger Aggregation, häufig stark bituminös,

von Kalkspathadern durchzogen, auch oft mit thonigen Gemischen imprägnirt. — Ziemlich ausgedehnte, obschon im Allgemeinen nicht mächtige Lager von Kalkstein kommen ferner in der Formation des Rothliegenden vor; dieselben sind meistens derb, von grauer oder röthlichgrauer Färbung und gewöhnlich frei von organischen Ueberresten. — Die Zechsteinformation (in Thüringen reich vertreten) enthält in ihrer untern Abtheilung als vorwaltendes Glied einen dichten, festen, etwas thonigen und bituminösen graugefärbten und deutlich geschichteten Kalkstein von 15 bis 20 und mehr Fuß Mächtigkeit, in der obern Abtheilung die sogenannte Rauhwacke, einen meistens grau gefärbten, durch verschiedene Grade der Festigkeit ausgezeichneten, gewöhnlich viel kohlensaures Magnesium enthaltenden Kalkstein. — Besonders reich an Kalksteinen ist die im mittlern Deutschland, auch im östlichen und südlichen Frankreich und andern mitteleuropäischen Ländern vertretene Triasformation, und unter ihren drei Gliedern wiederum vorzugsweise der Muschelkalk, dessen unterste Schicht vorzugsweise aus sogenanntem Wellenkalk, die oberste aus Hauptmuschelkalk besteht; die Kalksteinmassen von beiderlei Schichten sind meistens grau gefärbt, mit Mergel durchschichtet und sowohl wegen der abwechselnd erdigen und derben Struktur als wegen ihres Gehaltes an thonigen Einmengungen mehr oder minder zum Verwittern, also zum Zerfallen in erdige Massen und zur Mengung mit solchen disponirt; die mergeligen Zwischenlagen des Muschelkalks dehnen sich nicht selten zu ganzen Schichtensystemen von Mergel oder Mergelschiefer aus, bei einzelnen solcher Mergel steigt der Gehalt an kohlensaurem Magnesium bis 40, an kohlensaurem Eisenoxydul bis 4 Procent. Für das dritte von den Gliedern der Triasformation, die Keuperformation, ist besonders charakteristisch eine große Mannigfaltigkeit von theils bläulichrothen, theils grünlichen, gelben, grauen, bläulichen und braunen Thon- und Steinmergeln. Diese Keupermergel sind zwar im Allgemeinen nur arm an kohlensaurem Calcium, der Gehalt an letzterem steigt aber nicht selten hoch genug, um sie zur Melioration der Felder geeignet zu machen (über Begriff und landwirthschaftliche Bedeutung des Mergels überhaupt vgl. weiter unten). — Die in der Uebereinanderschichtung der sedimentären Gebirge auf die Trias folgende Liasformation, der Ausdehnung nach viel bedeutender als jene, und gleichfalls sich durch viele mitteleuropäische Länderstriche erstreckend, besteht in ihrer untersten Abtheilung hauptsächlich aus kalkigen Sand- und Thongesteinen, in der mittleren aus Kalksteinen, in der obersten aus Mergelschiefern und Schieferthonen; die Kalksteine sind meistens dunkelgrau oder bläulichgrau, färben sich an der Luft bräunlich gelb, enthalten mehr oder minder thonige Beimengungen, so daß viele derselben sich zu hydraulischen Mörteln eignen und ebenso wie die Kalksteine des Muschelkalks disponirt sind, unter dem Einflusse der Atmosphärilien zu zerfallen, letzteres um so mehr, da die meist nur dünnen Schichten von Mergelschiefer, Schieferthon oder Mergelthon durchsetzt sind. — Auch in der der Lias sich enganschließenden Juraformation mit ihren verschiedenen Gliedern sind wiederum Kalksteine, Sandsteine und Schieferthone die

hauptsächlich constituirenden Bestandtheile; die Kalksteine zeigen aber in ihrer mechanischen Beschaffenheit und chemischen Zusammensetzung eine zu große Mannigfaltigkeit, als daß dafür ein hervortretender Typus angegeben werden könnte: es wechseln gefärbte und weiße, dichte und lockere, krystallinische, schiefrige und erdige, reine und reich mit Thon ꝛc. gemengte Formen des kohlensauren Calciums; die thonigen Gemische zeigen auch hier mannigfaltige Uebergänge zu den eigentlichen Mergeln und von diesen abwärts bis zu erdigen und schiefrigen Massen, welche nur noch wenig kohlensaures Calcium enthalten. — Die über alle Theile der Erde weit verbreitete Kreideformation ist nach einem wesentlichen und besonders charakteristischem Gliede derselben, der gewöhnlichen weißen Schreibkreide, benannt. Das die Kreide vor den dichten Kalksteinen auszeichnende äußere Verhalten, besonders die lockere Aggregation bei einem gewissen Grade von Cohäsion und die rein weiße Farbe der nicht mit besonderen färbenden Beimischungen verunreinigten Varietäten, erklärt sich dadurch, daß die einzelnen Theile weder krystallinisch noch in ihrer Struktur den Partikelchen thoniger Erdgemische vergleichbar sind, sondern aus runden lamellösen Körnchen bestehen, unter denen sich namentlich zahlreiche Körperreste mikroskopischer kalkschaliger Thiere aus der Klasse der Foraminiferen theils unversehrt erhalten, theils deren Fragmente durch das Mikroskop unterscheiden lassen. Die festen Kalksteine dagegen bestehen, auch wenn die Wahrnehmung mit bloßem Auge keine krystallinische Struktur erkennen läßt, aus dicht ineinander gefügten Theilchen krystallinischen kohlensauren Calciums, welche mit den isomorphen Beimischungen (kohlensaurem Magnesium und kohlensaurem Eisenoxydul) zusammenkrystallisirt sind und sandige, thonige ꝛc. Gemengtheile mechanisch einschließen; Kalkspathkrystalle begleiten allerdings häufig das amorphe kohlensaure Calcium in der Kreide, jedoch meistens nur als untergeordneter, gewissermaßen accessorischer Bestandtheil. Zu den die Kreide, besonders die weißen Varietäten, begleitenden Mineralsubstanzen gehören Feuersteine, und zwar am reichlichsten in der obern Abtheilung der Formation; in den untersten Lagen vermindern sie sich bis zum Verschwinden. Ein allgemein bekanntes Beispiel des Durchschichtetseins der Kreide mit Lagen von Feuersteinen, in Abständen von 5 bis 10 Fuß, ist die schöne Partie an der Ostseite von Rügen bei Stubbenkammer. Das häufige Vorkommen von Feuersteinen in den lehmigen und sandigen Diluvialgebilden deutet darauf, daß zertrümmertes Kreidegebirge an der Entstehung dieser Gebilde betheiligt gewesen ist; findet sich eine entsprechend geringere Menge von kohlensaurem Calcium darin, so ist dies im Laufe der Jahrhunderte durch Auflösung und Auswaschung daraus verschwunden, und nur da, wo die Kreide in relativ vorwaltender Quantität zusammengefluthet war, finden wir noch nesterweise zwischen dem Diluviallehm Lager von kalkreichen Sand- und Lehmgemischen; solche Gemische dienen uns als Düngermergel, womit wir dem benachbarten Boden für das verlorene kohlensaure Calcium wieder Ersatz leisten. Ein Boden, welcher vorwaltend aus Kreide besteht, kann für die Pflanzencultur sehr günstige Bedingungen geben, wie dies z. B. in vielen Gegenden Englands der

Fall ist, er kann aber auch umgekehrt vermöge eines zu geringen Gehaltes an Thon und Sand, bei ungünstiger mechanischer Beschaffenheit der Kreidemasse an und für sich, oder wegen sonstiger Fehler in der Mischung und Aggregation steril sein, wie dies große Landstrecken in der Champagne zeigen.

Zur Kreideformation gehören außer der weißen Kreide noch verschiedene andere kalkreiche Gemische, besonders Mergel und mergelige Kalksteine, zwischen den der Formation eigenthümlichen Sandsteinen und der eigentlichen Kreide als Mittelglieder auftretend; sie haben meistens bläulich- oder gelblich-graue Färbung, feinerdigen Bruch, geringe Härte und sind geneigt, zu glatten linsenförmigen Scherben zu verwittern; als Unterarten derselben unterscheidet man Pläner-Kalk, Kreidemergel, Flammenmergel und Glimmermergel; eingemengt kommen nicht selten reine Kalksteine und kleine Knollen von phosphorsaurem Calcium darin vor, das letztere auch wohl in gleichmäßiger Vertheilung, besonders in den Kreidemergeln, welche dadurch einen wesentlich gesteigerten Werth als Düngungsmittel erhalten. — Die tertiären Formationen sind in einzelnen ihrer Glieder durch große Ausdehnung über weite, ihrer Gestaltung und Zusammensetzung nach den Ackerbau begünstigende Ländermassen ausgezeichnet; unter den darin vorherrschenden, meistens lockern und zerreiblichen, aber auch zum Theil festen und derben Gebirgsarten sind verschiedenerlei Kalksteine und Mergel enthalten, über deren Charakter sich wegen der großen Mannigfaltigkeit nichts Allgemeines sagen läßt, da sie in der Festigkeit und Struktur, sowie in der Zusammensetzung einerseits der Kreide sich nähern, andrerseits bald harte Steinmassen mit vorwaltendem Gehalte an kohlensaurem Calcium bilden, bald letzteres nur als Bindemittel enthalten, durch welches quarzig-sandige oder andere Gesteinsmassen zusammengekittet sind; die Mannigfaltigkeit der einzelnen Bildungen in dieser Formation spricht sich aus in den vielerlei besonderen Bezeichnungen, unter denen die auf kalkige Gesteine bezüglichen sowohl von der Art der darin prävalirenden Versteinerungen als von andern Umständen benannt sind, als: Nummulitenkalk, Grobkalk, Süßwasserkalkstein, Kalk des Leithagebirges (im sogenannten Wiener Becken), Cyrenenmergel, Cerithienkalk, mergelige Molasse ꝛc. — Die Bezeichnung Diluvium und Alluvium für die quaternären und neueren Formationen erinnern schon daran, daß den Massen nach ihr Ursprung sich auf älteres Material bezieht, welches durch Fluthungskatastrophen oder durch ruhigere Wirkungen des Wassers zu neuen Bildungen verwendet ist. In Bezug auf das kohlensaure Calcium, wie dasselbe u. a. aus der Kreide in die diluvialen Lehme und Mergel übergegangen ist, wurde schon bei der Kreideformation eine Andeutung gegeben und ist diese hier noch dahin zu ergänzen, daß solche kalkhaltige Gebilde des Diluviums das kohlensaure Calcium keineswegs nur aus der Kreide entnommen, vielmehr auch andere Kalkgebirge ihren Beitrag dazu geliefert haben. Unter den noch gegenwärtig stattfindenden Gestaltungen der Erdoberfläche sind manche, welche uns über die mit und ohne directe Betheiligung lebender Organismen stattfindenden Vorgänge und Bedingungen der Bildung kalkiger

Erd- und Gesteinsmassen belehren: wir sehen im Meere Korallenbänke entstehen und sich erweitern, in Flußbetten, Seen und Mooren die Schalen von Süßwasserconchylien sich zu ganzen Lagern anhäufen, aus Quellen und anderem Wasser, welches kohlensaures Calcium gelöst enthielt, mannigfaltige Neubildungen dieses Materials entstehen und nennen dergleichen je nach den besonderen dabei obwaltenden Umständen: Kalksinter, Tropfstein, Kalktuff ꝛc.

Das Vorkommen des kohlensauren Calciums in den natürlichen Gewässern ist einer der wichtigsten, diese selbst und ihre vielfachen directen und indirecten Beziehungen zum organischen Leben sowie ihre vielseitigen praktischen Verwendungen betreffenden Umstände. Ueber den Gehalt des Meerwassers an kohlensaurem Calcium weichen die Angaben verschiedener Chemiker bedeutend ab: während in vielen der vorliegenden analytischen Resultate gar kein kohlensaures Calcium aufgeführt ist, erscheint solches von andern Beobachtern mit Bestimmtheit nachgewiesen und in Zahlen ausgedrückt, welche zwischen 0,3 bis über 1 in 10000 Theilen schwanken. Da das kohlensaure Calcium schon an und für sich und noch mehr durch Vermittelung von Kohlensäure etwas löslich ist, so müssen die meisten natürlichen Wässer mehr oder minder davon gelöst enthalten, denn das gänzliche Fehlen desselben in den Gebirgsarten und Erdgemischen, mit welchen jene auf ihrem Verlaufe in Berührung kommen, gehört zu den selteneren Bedingungen. Ueber diesen Ursprung des kohlensauren Calciums in den Quellen belehrt uns jeder Versuch, den wir mit pulverisirten Gebirgsarten oder gewöhnlichen Ackererden und sonstigen natürlichen Erdgemischen anstellen, indem wir dieselben theils bei Abschluß, theils unter Mitwirkung von Kohlensäure mit Wasser extrahiren; die Auszüge enthalten meistens kohlensaures Calcium gelöst, auch wenn dasselbe in dem Erdgemische auf andere Weise nicht direct nachgewiesen werden konnte, und häufig sogar dann, wenn letzteres im angefeuchteten Zustande gegen Lackmuspapier gedrückt saure Reaction zeigte; in ersterer Beziehung darf an die schon älteren berühmten Versuche von Struve erinnert werden, durch welche der Nachweis geliefert wurde, daß durch Einwirkung kohlensäurehaltigen Wassers auf das Pulver von Gebirgsarten, aus denen Mineralwässer entspringen, eine den letzteren im Gehalte von gelösten Salzen ähnliche Lösung erhalten wird: die von einem Basaltpulver auf solche Weise erhaltene Lösung enthielt in 10000 Theilen, je nachdem das Wasser in geringerem oder höherem Grade mit Kohlensäure gesättigt war, 23,2 resp. 33,6 feste Substanz und darin 10,6 resp. 14 kohlensaures Calcium, eine auf gleiche Weise aus Syenit erhaltene Lösung 13,4 resp. 27,2 feste Substanz und darin 5,8 resp. 15,27 kohlensaures Calcium. Die in den Quellwässern enthaltene Menge des kohlensauren Calciums beträgt zwischen 1 und 5 auf 10000 Theile Wasser, steigert sich aber bei einzelnen auf mehr als 25; bei letzteren ist anzunehmen, daß die Löslichkeit einer so großen Menge von kohlensaurem Calcium noch durch andere Ursachen als das bloße Vorhandensein von Kohlensäure unter erhöhtem Druck vermittelt sei. Viele Quellwässer, und zwar selbst solche, welche nicht mehr als 2,5 bis 5 kohlensaures

Calcium in 10000 Th. gelöst enthalten, sind geneigt, dasselbe an festen Oberflächen, mit welchen sie an der freien Luft in Berührung kommen, abzusetzen; sie bewirken hierdurch Inkrustationen und geben Veranlassung zu mannigfaltigen Neubildungen von kohlensaurem Calcium, unter denen sich auch solche befinden, welche in Reinheit, Krystallinität und überhaupt in ihrem Gesammtverhalten den schönsten weißen Marmorarten gleichen. Der Gehalt des Wassers der Flüsse und Landseen an kohlensaurem Calcium steht im Allgemeinen demjenigen der Quellen nach, obschon unter letzteren auch einzelne zu den weichsten (kalkärmsten) Wässern der Erde gehören. — Wie groß die Gesammtmenge des durch die Gewässer fortgeführten und zum großen Theile in das Meer gelangenden kohlensauren Calciums ist, ergiebt sich uns aus einer Berechnung von G. Bischof, wonach dem teutoburger Walde durch die Pader, Lippe ꝛc. jährlich ein Quantum entsprechend einem Würfel von mehr als 100 Fuß Seite entzogen wird; die Soole von Oeynhausen bringt jährlich 18000 Centner oder 10000 Kubikfuß an die Oberfläche.

In der lebenden Pflanze findet man nicht selten kohlensaures Calcium als krystallinische Ablagerung in einzelnen Zellen; im Verhältniß zu der trocknen Substanz des Pflanzenkörpers sind dies aber immer nur minimale Mengen, weit bedeutender ist dasjenige Quantum, womit manche Wasserpflanzen, z. B. die Charaarten, ihre Oberfläche inkrustiren.

Im Thierkörper betheiligt sich kohlensaures Calcium theils amorph theils krystallinisch, und letzteres sowohl in der rhomboëdrischen als in der arragonitischen Form, an einer großen Zahl von festen Gebilden. Es läßt sich als ein mehr oder minder wesentliches Hülfsmaterial organischer Gestaltung und dem Lebensprocesse in vielfacher Weise dienend durch alle Thierklassen verfolgen. Bei den Wirbelthieren ist es ein wesentlicher Bestandtheil der Knochensubstanz, welche beim Menschen 6 bis 9, bei pflanzenfressenden Thieren 9 bis 13, bei Fleischfressern 1 bis 6 Procent davon enthält; die Zähne enthalten beim Menschen 4 bis 8, bei den Wiederkäuern 2,2 bis 3 Procent; die Fischschuppen 1,3 bis 5 Procent; ferner ist es der Hauptbestandtheil der Eischale der Vögel und beschuppten Amphibien (die Eischale der Vögel enthält 90 bis 97, die der Schildkröten gegen 60, der Krokodile 90 Procent); die sogenannten Gehörsteine oder Stolithen im innern Gehörorgane bestehen fast nur aus kohlensaurem Calcium; Ablagerungen desselben hat man bei Fröschen auf den Hüllen des Gehirns und Rückenmarks gefunden; in vielen Concretionen, Ossificationen und anderen pathologischen Produkten tritt es als Begleiter des phosphorsauren Calciums ganz gewöhnlich auf; gelöst findet es sich im Speichel und Harn der Pflanzenfresser; das Sediment der letzteren ist meistens reich daran, und zwar erscheint es hier in kugeligen Aggregationen mikroskopischer Krystalle. Im Bereiche der wirbellosen Thiere tritt das kohlensaure Calcium vielfach in Gestaltungen auf, welche der zoologische Laie für diejenigen der äußern Körperformen des Thieres selbst hält: so namentlich bei den Korallen, desgleichen bei Schnecken und Muscheln, deren Schalen daraus bestehen; auch die krankhaften Auswüchse dieser Thiere an der Innenfläche der

Schalen, die Perlen, sind ihrer Masse nach nur kohlensaures Calcium; nadelförmige, zum Theil wunderbar und schön gestaltete Gebilde finden sich in der Haut der Echinodermen, auch haben diese Thiere ein skelettartiges, hauptsächlich aus kohlensaurem Calcium bestehendes Organ im Innern des Körpers; die Panzer der Crustaceen sind theils lederartig, theils mehr oder minder reich an kohlensaurem Calcium; ein weiteres Beispiel seiner Betheiligung an der thierischen Körperhülle bieten die Polythalamien oder Foraminiferen, von denen die meisten kalkhaltig sind, während andere einen hornigen, noch andere einen kieseligen Panzer haben.

§. 266. Von den Eigenschaften des kohlensauren Calciums haben einzelne schon bei früheren Gelegenheiten Erwähnung gefunden. Wir kennen es in zweierlei Krystallform und in amorpher Modification. Von jenen ist die gewöhnliche die dem 3 und 3gliedrigen (hexagonalen) Systeme angehörende, deren Grundform ein stumpfes Rhomboëder ist; Krystalle dieser Art nennt man Kalkspath; sie treten in vielen Variationen auf. Die durch ihre allseitige Ausbildung, Größe und Durchsichtigkeit ausgezeichnetsten Repräsentanten sind die zu Rödefiord auf Island in der Spalte eines feinkörnigen augitreichen Dolerits vorkommenden isländischer Doppelspath genannten; säulenförmige, pyramidale Abänderungen, welche sich aus der Grundform herleiten lassen, sind sehr gewöhnlich. Das spec. Gewicht des Kalkspaths ist = 2,71 bis 2,72. Die andere krystallinische Form des kohlensauren Calciums ist die durch den Arragonit (nach dem ersten Fundorte benannt) vertretene. Dieses in Basaltträumen, auf Erzgängen, in Laven, auf Kluftflächen im Gneiß, außerdem aber auch in vielen Bildungen, welche unzweifelhaft bei gewöhnlicher Temperatur und durch Absatz aus wässeriger Lösung entstanden sind, vorkommende Mineral krystallisirt im 2 und 2gliedrigen (rhombischen) System; die Kernform der Krystalle ist die gerade Rhombensäule; der sogenannte strahlige Arragonit bildet derbe Massen, welche aus radial angeordneten strahligen oder feinstängligen Aggregationen bestehen. Im spec. Gewicht und in der Härte übertrifft der Arragonit den Kalkspath: jenes ist = 2,95. Beim Erhitzen bis zu einer dem Glühen sich nähernden Temperatur wird der Arragonit ohne Gewichtsverlust trübe, dehnt sich blumenkohlartig aus und zerfällt zu Pulver, was sich daraus erklärt, daß bei dieser Temperatur die Moleküle nicht in der dieser Krystallform entsprechenden Modification und Anordnung bestehen können; das Pulver ist als ein Haufwerk kleinster Theile der kalkspathigen Form anzusehen. Ueber die besondern Bedingungen, unter welchen das kohlensaure Calcium in der einen oder in der andern Form krystallisirt, hat G. Rose eine Reihe von Versuchen angestellt; es geht aus denselben hervor, daß, wenn das kohlensaure Calcium aus wässeriger Lösung krystallisirt, es bei Siedehitze und noch bei 90° vorzugsweise die arragonitische Form annimmt, mit Abnahme dieser Temperatur bilden sich mehr kalkspathige Krystalle; wenn diese auch bei 100° entstehen, so scheint es durch die Mitwirkung einer Kohlensäureatmosphäre bedingt zu sein. Das Vorkommen arragonitischen kohlensauren Calciums im Thierkörper (die Schalen und die Stacheln der Cidaris-Arten und der meisten

Muscheln, welche keinen Perlmutterglanz haben, bestehen nur aus Kalkspath, bei Melleagrina dagegen größtentheils aus Arragonit, bei Pinna und andern die äußere größere Schicht aus Kalkspath, die innere perlmutterglänzende aus Arragonit), ebenso auch das Auftreten von Arragonitkrystallen in der unorganischen Natur unter Umständen, wo bei der Bildung keine höhere Temperatur mitwirken konnte, hat bei späteren Versuchen Rose's seine Erklärung darin gefunden, daß, wenn die Flüssigkeiten, aus welchen sich kohlensaures Calcium absetzt, sehr verdünnt sind, sich gleichfalls Arragonitkrystalle bilden können; Rose fand ferner, daß bei der Verdunstung einer Lösung von kohlensaurem Calcium in kohlensäurehaltigem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur auf einer Glasplatte sich sowohl kreideartige Kügelchen als Kalkspath in Rhomboëdern und Scheiben und aus sehr verdünnten Lösungen zugleich Arragonit in kleinen Stäbchen bilden; bei der Verdunstung von Kalkwasser an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich je nach dem Concentrationsgrade ein Gemenge von Kalkspath und dem weiter unten zu besprechenden Hydrate des kohlensauren Calciums, oder dieser allein, oder bei noch größerer Verdünnung wasserfreies rhomboëdrisches kohlensaures Calcium; geschieht die Verdunstung des Kalkwassers bei 100°, so erhält man aus der gesättigten Lösung ein Gemenge von Arragonit und Kalkhydrat, aus verdünnter nur Arragonit, oder wenn die Temperatur etwas unter 100° ist ein Gemenge von Arragonit und Kalkspath; leitet man Kohlensäure in Kalkwasser, so scheidet sich bei gewöhnlicher Temperatur das kohlensaure Calcium in mikroskopischen Kügelchen aus, welche sich allmälig vergrößern und später in Rhomboëder umwandeln, bei 100° dagegen scheiden sich nur Arragonitprismen aus. — Von den Bedingungen, unter denen das kohlensaure Calcium amorph abgeschieden wird und in dieser Modification bleibt, wissen wir noch nichts Näheres. Der beim Einleiten von Kohlensäure in Kalkwasser, beim Vermischen von Kalkwasser mit kohlensäurehaltigem Wasser oder beim Vermischen der Lösung eines Calciumsalzes mit einem kohlensauren Alkali entstehende Niederschlag ist anfangs immer amorph und giebt sich als solcher sowohl unter dem Mikroskope als durch die flockige Beschaffenheit und das trübe Ansehen des Gemisches zu erkennen, diese Beschaffenheit verliert sich aber gewöhnlich alsbald: die Flüssigkeit klärt sich und aus den voluminösen Flocken wird ein körniger krystallinischer Bodensatz; war mit kohlensaurem Alkali versetzte Calciumsalzlösung minder verdünnt, so verzögert sich das Krystallinischwerden, erfolgt wohl auch gar nicht, wenn der Niederschlag schnell ausgewaschen wird, nach dem Trocknen bleibt die Masse amorph, auch wenn man sie wieder mit Wasser in Berührung bringt.

Die Wirkung der Glühhitze auf das kohlensaure Calcium ist schon, soweit es sich um die Zersetzung desselben in Kohlensäure und Aetzkalk handelt, bei letzterem besprochen. Ob es sich aber unter gewissen Umständen schmelzen läßt, ist noch nicht mit Sicherheit ermittelt.

Von besonderem und namentlich auch den Agriculturchemiker mehr angehendem Interesse ist das Löslichkeitsverhalten des kohlensauren Calciums. Die Löslichkeit scheint nach den Molekularmodi-

fications verschieden, das amorphe kohlensaure Calcium nämlich löslicher zu sein als das rhomboëdrische und dieses löslicher als das arragonitische. Die näheren Angaben über den Löslichkeitsgrad beziehen sich auf das gewöhnliche oder rhomboëdrische: Fresenius stellte denselben dahin fest, daß 1 Theil 10601 Theile Wasser von gewöhnlicher Temperatur und 8874 Theile kochendes Wasser zu seiner Auflösung erfordert. Die Lösung reagirt auf Lackmusfarbstoff schwach (kaum merklich) alkalisch; Curcumafarbstoff wird nur von der Lösung des amorphen kohlensauren Calciums schwach gebräunt; ist dasselbe in einer solchen Lösung, indem diese einige Zeit sich selbst überlassen blieb, in die krystallinische Modification übergegangen, so reagirt die Lösung auf Curcuma nicht mehr. Wasser, welches Ammoniak und kohlensaures Ammonium enthält, löst das kohlensaure Calcium viel weniger als reines Wasser: 1 Theil erfordert etwa 65000 Theile, so daß das Filtrat, welches man erhält, wenn man eine verdünnte Chlorcalciumlösung mit Ammoniak versetzt und 24 Stunden stehen ließ, durch Oxalsäure und oxalsaures Ammonium nicht mehr getrübt wird. Salmiak und salpetersaures Ammonium, ebenso neutrale Kali- und Natronsalze erhöhen die Löslichkeit des kohlensauren Calciums; in besonderem Grade wirken dahin citronensaure und metaphosphorsaure Alkalien, weshalb bei Gegenwart einer hinreichenden Menge dieser Salze durch Zusatz kohlensauren Alkalis zur Lösung eines Calciumsalzes gar kein Niederschlag entsteht. In ähnlicher Weise scheinen auch die löslichen humusartigen Bestandtheile des Bodens die Löslichkeit des kohlensauren Calciums zu erhöhen, da die ersten Wasserauszüge der Ackererden, welche man nach hinreichend langer Einwirkung des Wassers erhält, eine größere Menge kohlensauren Calciums gelöst enthalten, als seiner Löslichkeit in reinem Wasser entspricht. Aus dem Umstande, daß beim Vermischen einer Kalklösung mit kohlensaurem Natrium nicht aller Kalk gefällt wird, sondern 1 Theil kohlensaures Calcium in mehr als 10000 Theilen Wasser gelöst bleibt, erklärt sich die Unzulänglichkeit der Soda zum Weichmachen harten Wassers; nur wo der Kalkgehalt größer ist als diesem Verhältniß entspricht, wird die Härte des Wassers auf dieses Maß vermindert werden können, durch Ammoniak aber und kohlensaures Ammonium sich unter Umständen erheblich mehr erreichen lassen.

Durch Gegenwart freier Kohlensäure in dem Wasser wird die Löslichkeit des kohlensauren Calciums auf ungefähr das Zehnfache gesteigert; das Verhältniß, wonach sich die Löslichkeit mit Zunahme des Kohlensäuregehaltes in dem Wasser erhöht, ist noch nicht ermittelt. Von der Thatsache im Allgemeinen können wir uns leicht dadurch überzeugen, daß wir in Kalkwasser einen Strom von Kohlensäure leiten: der zuerst sich bildende Niederschlag von kohlensaurem Calcium verschwindet, wenn mindestens 1200 bis 1500 Theile Wasser auf 1 Th. Kalk in der Lösung waren, beim fortgesetzten Hindurchleiten des Gases alsbald vollständig; war das Kalkwasser concentrirter, so bleibt ein Theil des gefällten kohlensauren Calciums ungelöst, aber auch dieser und noch mehr löst sich, wenn das Wasser unter erhöhtem Drucke mit Kohlensäure gesättigt wird. Die Löslichkeit scheint mit der Temperatur unter sonst gleichen Umständen zuzunehmen: Lassaigne

fand, daß unter gewöhnlichem Luftdruck bei 10° mit Kohlensäure gesättigtes Wasser 8,803, bei 0° dagegen nur 7,003 Zehntausendstel kohlensaures Calcium gelöst enthalten könne, dies entspricht dem Verhältnisse von ungefähr 1100 resp. 1400 Gewichtstheilen Wasser auf 1 Theil kohlensaures Calcium. Die Auflösung des kohlensauren Calciums in kohlensäurehaltigem Wasser läßt sich als eine Lösung von zweifach kohlensaurem Calcium ansehen. Aus einer solchen Lösung entweicht an der Luft Kohlensäure und kohlensaures Calcium scheidet sich ab; dies geschieht auch noch, wenn die Menge des gelösten kohlensauren Calciums mehr als 1 Zehntausendstel beträgt, ist die Menge aber nur so viel oder geringer, so hält das kohlensaure Calcium so viel Kohlensäure zurück, als zur Bildung von doppelt kohlensaurem Calcium nöthig ist, und zwar so fest, daß diese Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur selbst im Vacuum nicht oder doch nur sehr langsam entweicht; ein geringer Gehalt an kohlensaurem Calcium giebt daher auch dem Wasser das Vermögen, Kohlensäure aus der Luft in größerer Menge aufzunehmen und festzuhalten, als sonst den Absorptionsverhältnissen entspricht. Es ist einleuchtend, daß dieses Verhalten des kohlensauren Calciums für die Verbreitung der Kohlensäure in den natürlichen Wässern von Wichtigkeit sein müsse. Noch weiter wird das innige Gebundensein der Kohlensäure an das kohlensaure Calcium bestätigt durch das leicht zu veranschaulichende Verhalten von mit Kohlensäure gesättigtem Wasser, welches kohlensaures Calcium gelöst enthält, beim Kochen: zuerst entweicht die überschüssige Kohlensäure wie wenn gar kein kohlensaures Calcium vorhanden wäre; ist nur noch so viel Kohlensäure vorhanden, als nöthig ist, um mit dem gelösten kohlensauren Calcium das saure Salz zu bilden, so geht beim weiteren Kochen ihre Freiwerdung und die Abscheidung einer entsprechenden Menge von kohlensaurem Calcium verlangsamter vor sich; man muß ziemlich lange kochen, um die Zersetzung ganz zu vollenden. Dieser Vorgang findet beim Kochen des gewöhnlichen Wassers in den Dampfkesseln und andern Kochgeschirren statt; das dabei sich ausscheidende kohlensaure Calcium wirkt mit dem Gyps zusammen, welcher bei fortgesetzter Verdampfung des Wassers nicht mehr gelöst bleiben kann, zur Bildung des in mehrfacher Beziehung lästig werdenden Kesselsteins, da jene Salze unter den gewöhnlichen obwaltenden Umständen sich aus hartem Wasser in harten, die innere Kesselfläche überkleidenden und sich nach und nach verdickenden Krusten absetzen; das kohlensaure Calcium bildet auch allein, ohne Mitwirkung von Gyps oder erheblichen Mengen anderer Stoffe Kesselstein; letzterer besteht zum größten Theile aus arragonitischem Kalk; die viel empfohlenen und zum Theil auch bewährten Mittel, seiner Bildung vorzubeugen, laufen meistens darauf hinaus, es zu verhüten, daß der Niederschlag an der Kesselwand anhafte, indem man den ausgeschiedenen Partikelchen Gelegenheit giebt, sich auf der Oberfläche locker bleibender fein vertheilter organischer oder unorganischer Stoffe, welche in dem Wasser suspendirt sind, niederzuschlagen, so daß sie bei pausirendem Betriebe des Kessels sich als Schlamm zu Boden setzen und abgelassen werden können. Lackmusfarbstoff wird durch eine

Auflösung von kohlensaurem Calcium in kohlensäurehaltigem Wasser nur dann schwach geröthet, wenn mehr Kohlensäure, als der Bildung von zweifach kohlensaurem Calcium entspricht, vorhanden ist, im andern Falle wird er gar nicht afficirt, und Lackmuspapier mit einer solchen Lösung getränkt wird beim Trocknen an der Luft schwach geblaut.

Mit andern kohlensauren Salzen hat das kohlensaure Calcium die Leichtzersetzbarkeit durch Säuren gemein; daher die bekannten Erscheinungen des Aufbrausens beim Uebergießen desselben oder der es beigemengt enthaltenden Erdgemische mit einer Säure, woran wir seine Gegenwart in einem solchen Gemische, z. B. einem Mergel oder einer kalkigen Ackererde, erkennen, da bei diesen vorausgesetzt werden kann, daß sie in der Regel keine andern kohlensauren Salze enthalten, oder, wenn es der Fall sein sollte, diese gegen das kohlensaure Calcium zu sehr zurückstehen, um in Betracht zu kommen. Bei der Prüfung von Erdgemischen, welche nur sehr wenig (einige Zehntel Procente) kohlensaures Calcium enthalten, kann es vorkommen, daß ein Aufbrausen nicht wahrgenommen wird, da die wenige frei werdende Kohlensäure sofort von der Flüssigkeit, womit die Erde behandelt wurde, absorbirt wird.

§. 267. Schon in dem Verhalten des kohlensauren Calciums zum Lackmusfarbstoff spricht sich der an schwach alkalische Eigenschaften erinnernde chemische Charakter aus; derselbe hat für die Wirkungen des kohlensauren Calciums in der Natur eine sehr universelle und hohe Bedeutung: zunächst leiten sich diese Wirkungen aus der Neutralisation selbst schwächster Säuren und der Verhütung des Auftretens freier Säure her, auch können die so entstehenden Calciumsalze der betreffenden Säuren ihre selbstständige mehr oder minder weittragende Bedeutung haben; von unorganischen Säuren, zu deren Bildung das Material viel verbreitet vorkommt, ist es hauptsächlich die Schwefelsäure und das Material dazu die verschiedenen Schwefelkiese; begegnet der aus der Verwitterung der letzteren hervorgehenden Schwefelsäure kohlensaures Calcium, so bildet sich Gyps und zugleich ist der Bildung löslicher Eisen- und Aluminiumsalze vorgebeugt; ebenso wirkt das kohlensaure Calcium, wenn es in Erdgemische hineingebracht wird, worin solche Salze bereits gebildet waren, zersetzend auf dieselben; es ist in dieser Beziehung an die der Wirkung des kohlensauren Baryums (welches deshalb zu analytischen Zwecken benutzt wird) ähnliche zersetzende Wirkung des kohlensauren Calciums auf manche Metalloxydlösungen und unter diesen namentlich diejenigen des Eisenoxyds und der Thonerde zu erinnern; es schlägt aus der Lösung unter Kohlensäureentwickelung das Oxyd als Hydroxyd oder als unlösliches basisches Salz nieder. Durch Säuren löslich gemachte phosphorsaure Erdsalze werden durch kohlensaures Calcium, indem dasselbe die Säure neutralisirt, wieder gefällt; dies interessirt uns besonders mit Bezug auf die als Dünger benutzten Superphosphate: sie erfahren im Boden jene Einwirkung des ihnen hier begegnenden kohlensauren Calciums und werden dadurch zwar in den relativ schwer löslichen Zustand versetzt, von welchem man meinen sollte, daß er die durch das Aufschließen mit Schwefelsäure beabsichtigte Wirkung wieder paralysire, die Erfahrung lehrt aber das Gegen-

theil und es ist dies auch erklärlich, da das auf solche Weise frisch gefällte phosphorsaure Calcium, wenn auch in reinem Wasser schwer löslich, doch im Boden Bedingungen findet, durch welche es den für die Pflanzenernährung nöthigen Grad von Löslichkeit erhält.

Von den in der Natur vorkommenden organischen Säuren interessiren uns, was die Wirkungen des kohlensauren Calciums auf dieselben betrifft, vorzugsweise diejenigen, welche sich durch Zersetzung der organischen Reste im Boden bilden; geht diese Zersetzung ohne Mitwirkung von kohlensaurem Calcium oder andern säuretilgenden basischen Substanzen vor sich, so tritt stets freie, durch das Lackmuspapier erkennbare Säure auf, mag die Zersetzung bei Luftabschluß oder unter Luftzutritt, unter Wasser oder bei Gegenwart des dieselbe noch gestattenden geringsten Maßes von Feuchtigkeit vor sich gehen, mag das sich zersetzende Material Laubabfall von Bäumen oder Stoppel- und Wurzelreste, holzige oder krautige Pflanzenmasse, Wasser- oder Landpflanzen sein; selbst die durch die gewöhnliche Mistdüngung in den Boden kommenden thierischen Reste mit ihrem Gehalte an kohlensaurem Calcium und kohlensaurem Ammonium reichen nicht aus, dem Auftreten freier Säure im Boden vorzubeugen, oder, wo sie bereits sich zeigt, sie nachhaltig zu tilgen. Was es für Säuren sind, welche die saure Reaction solcher Moder- und Erdgemische bedingen, kann für gegenwärtige Betrachtung um so weniger in Betracht kommen, als unsere nähere Kenntniß von denselben überhaupt noch eine sehr unzulängliche ist; wir haben es zunächst als eine agronomisch höchst wichtige Thatsache hinzunehmen, daß freie Säure im Boden den Bedingungen widerspricht, welche unsere landwirthschaftlichen Culturgewächse zu ihrer gedeihlichen Entwickelung verlangen, und daß dem kohlensauren Calcium die bedeutungsvolle Rolle zuertheilt ist, jenem Fehler vorzubeugen oder abzuhelfen.

Für die Beurtheilung der Leistungen des kohlensauren Calciums als Bodengemengtheil und als Meliorations- oder Düngungsmittel kommen aber nicht nur seine entsäuernde Wirkung als solche und die Zersetzungen, welche es direct verursacht, in Betracht, sondern mindestens ebenso sehr seine aus dem alkalischen Charakter sich herleitenden prädisponirenden Einwirkungen auf die organischen und unorganischen Bodenbestandtheile: um von der Wirkung ersterer sich zu überzeugen, hat man nur nöthig, vergleichende Beobachtungen über Sauerstoffabsorption und das entsprechende Auftreten von Oxydationsprodukten an organischen Stoffgemischen anzustellen, je nachdem dieselben im angefeuchteten Zustande für sich allein oder mit kohlensaurem Calcium gemengt in Berührung mit sauerstoffhaltiger Luft sich befinden. Zahlreiche vergleichende Versuche nach dieser Richtung hin stellte Schulze an mit sauer reagirenden Modererden und Ackererden gegenüber dem Verhalten derselben Erden, nachdem sie mit kohlensaurem Calcium innig gemengt waren, und beobachtete jedesmal einen stark hervortretenden Unterschied dahin, daß das Verschwinden des Sauerstoffs durch die Beimischung des kohlensauren Calciums beschleunigt wurde. Wir haben also hiernach das kohlensaure Calcium als ein wesentliches Förderungsmittel des der normalen Umge-

ſtaltung der organiſchen Bodengemengtheile dienenden Verweſungsproceſſes zu halten, und bringen uns, indem wir ihm dieſe Rolle in Bezug auf die Oxydation des Kohlenſtoffs der organiſchen Subſtanz zu Kohlenſäure beilegen, zugleich dasjenige in Erinnerung, was ſich auf die Mitwirkung des kohlenſauren Calciums bei der Salpeterbildung bezieht.

Ebenſo wie das kohlenſaure Calcium die Verweſung und überhaupt die Zerſetzung der organiſchen Stoffe im Boden anregt, belebt und in beſtimmte Bahnen bringt, ſo macht es unzweifelhaft auch auf manche unorganiſche Bodengemengtheile einen aus ähnlichen Geſichtspunkten ſich herleitenden chemiſch zerſetzenden Einfluß geltend, trägt alſo dazu bei, den in den Mineralbeſtandtheilen der Gebirgsarten und des Bodens liegenden Schatz an Kali und anderen für die Pflanzenernährung wichtigen Subſtanzen aufzuſchließen, oder überhaupt das unorganiſche Bodenmaterial in einer den Lebensbedingungen der Gewächſe direct und indirect dienenden Weiſe zu verwandeln. Endlich übt das kohlenſaure Calcium auf die Aggregatverhältniſſe des Bodens, wie ſie ſich namentlich in ſeiner Lockerheit und Mürbigkeit und in den hiermit im Zuſammenhang ſtehenden Beziehungen zum Waſſer ausſprechen, eine unverkennbare Einwirkung ähnlich dem Aetzkalk. Es ſind hierzu gleichfalls ſchon geringe Mengen ausreichend, etwa ſo viel als nöthig, um eine geſättigte Löſung zu bilden, ſo daß alle Theile der mit Waſſer befeuchteten Erdmaſſe an den molekularen Wirkungen einer ſolchen Löſung participiren können. Den Beweis hierfür entnehmen wir ſowohl an Verſuchen im kleinen Maßſtabe, in dem Sinne angeſtellt, wie beim Aetzkalk beſchrieben wurde, als namentlich an den im Großen hervortretenden mechaniſchen Wirkungen des Mergels auf den Boden. Ein der Verbeſſerung durch kohlenſaures Calcium bedürftiger Boden iſt geneigt, bei abwechſelnder Durchwäſſerung und Austrocknung ſtärker zuſammenzuſinken, als dem Verhältniß der ſandigen zu den thonigen oder lehmigen Gemengtheilen zu entſprechen ſcheint, nach der Mergelung aber, d. h. nachdem der aufgebrachte Mergel darin ſchon zu gleichmäßiger Vertheilung gekommen iſt, zeigt er ſich in jenen Beziehungen weſentlich verändert, ſo daß man verſucht ſein könnte, beim Hinüberſchreiten über das Feld die Grenzlinie der Mergelung durch den Fußtritt zu erkennen; es iſt, als wäre eine dem Aufgehen gährenden Brodteiges vergleichbare Aenderung damit vorgegangen.

Nach den verſchiedenen bisher erörterten Geſichtspunkten iſt das Kalken und ebenſo das Mergeln in ſeinen chemiſch und mechaniſch verbeſſernden Wirkungen auf den Boden und der außerordentliche Erfolg, den dieſe Operationen, am richtigen Orte zur Anwendung gebracht, herbeiführen, zu beurtheilen. Speciell den Mergel betreffend, ſo verſteht man darunter alle ſteinigen, ſchieferigen, lehmigen, ſandigen und ſonſtigen Erdgemiſche, welche ſich durch deutlich hervortretenden Gehalt an kohlenſaurem Calcium und durch die Eigenſchaft, an der Luft unter dem Einfluß wechſelnder Durchfeuchtung und Austrocknung krümlich auseinander zu fallen, auszeichnen; letzteres Verhalten, dadurch herbeigeführt, daß die Volumsveränderung des kohlenſauren Calciums beim Wechſel des Feuchtigkeitsgehaltes von derjenigen der andern Gemengtheile, insbeſondere

des Thons, verschieden ist, und daher unter dem Einfluß dieses Wechsels die Cohäsion aufgehoben wird, ist für seine Anwendung als Bodenverbesserungsmittel darum so wichtig, weil es die gleichmäßige und innige Mengung mit dem Boden unterstützt. Wenn auch je nach dem Vorwalten des Thones oder Sandes in einem Mergel Bodenarten von entgegengesetzter Beschaffenheit nach Maßgabe der aufgebrachten Menge des Mergels eine gewisse Correction ihres Mischungsverhältnisses und der durch dasselbe bedingten physikalischen Eigenschaften erfahren, auch in vielen Fällen einzelne besondere Gemengtheile, z. B. Gyps, phosphorsaures Calcium oder selbst salpetersaure Salze, Kali ꝛc., das besondere eigenthümlich Werthvolle eines Mergels ausmachen, so ist doch im Großen und Ganzen das kohlensaure Calcium der für die allgemeine Bedeutung des Mergels maßgebende Bestandtheil, auf dieses ist also vorzugsweise dasjenige zu beziehen, um was es sich zunächst bei den auf den Mergel bezüglichen Fragen handelt, wenn nach rationellen Grundsätzen seine Leistungsfähigkeit in einem besonderen Falle, die von ihm zu verwendende Menge, die Nachhaltigkeit seiner Wirkung u. s. w. beurtheilt werden soll. Aus den landwirthschaftlichen Erfahrungen der Länder, wo das Mergeln theils wegen häufigen Vorkommens der dasselbe verlangenden Bodenbeschaffenheit, theils weil Mergellager hinreichend verbreitet und reichhaltig genug sind, seit langer Zeit Gelegenheit zu solchen Erfahrungen gegeben hat, darf man sich stets einen sichern und mehr oder minder bedeutenden Erfolg von ihm versprechen, wenn der Boden angefangen hat, sauer zu reagiren, was man am einfachsten mittelst eines gegen einen angefeuchteten Erdballen gedrückten oder zwischen zwei Stücke des feuchten Bodens eingepreßten Streifens Lackmuspapier prüft; auch erkennt man das Eingetretensein des sauren Zustandes daran, daß auf solchen Feldern gewisse diese Bodenbeschaffenheit im Gegensatze zu den landwirthschaftlichen Culturgewächsen vertragende oder wohl gar liebende Unkräuter überhand nehmen, z. B. der bei massenhaftem Auftreten schon von weither braunroth schimmernde kleine Sauerampfer (Rumex acetosella). Die Asche solcher Pflanzen ist keineswegs ärmer an Kalk als diejenige der den Kalkboden liebenden, auch finden sich unter ihnen manche, denen das kohlensaure Calcium keineswegs nachtheilig zu sein scheint, sie werden vielmehr zuweilen auf kalkhaltigem Boden ebenso üppig gedeihend angetroffen, als auf kalkarmem; es ist daher der Grund ihres Verschwindens nach der Mergelung in andern Umständen zu suchen: entweder darin, das sonstige ihnen unzuträgliche Veränderungen in der Bodenbeschaffenheit eintreten, oder daß sie der Concurrenz der Culturgewächse und der den Kalk liebenden Unkräuter unterliegen müssen, nachdem diesen mit der Mergelung die besseren Bedingungen des Gedeihens zu Theil geworden sind.

Erhitzt man ein Gemenge von Zucker und Kalkhydrat mit Wasser und setzt die abfiltrirte Flüssigkeit der Luft aus, so scheidet sich in Folge der Aufnahme von Kohlensäure das kohlensaure Calcium als Hydrat mit 5 Molekülen Wasser ab. Diese Verbindung ist auch in einigen seltenen Fällen in der Natur beobachtet worden, verliert aber das Wasser sehr leicht, schon beim Erwärmen auf 19°.

Mit einigen andern kohlensauren Salzen bildet das kohlensaure Calcium Doppelverbindungen, von denen diejenige mit kohlensaurem Natrium als Gay-Lussit, die mit kohlensaurem Baryum als Baryto-Calcit als Minerale vorkommen. Auch eine Verbindung mit Chlorcalcium läßt sich durch Zusammenschmelzen erhalten.

§. 268. Salpetersaures Calcium $(NO_3)_2$ Ca, Kalksalpeter. Ueberall, wo Bildung salpetersaurer Salze durch Vermittelung von kohlensaurem Calcium vor sich geht, entsteht zunächst dieses Salz, und erst durch Umsetzung desselben in wässeriger Lösung mit Alkalisalzen wird salpetersaures Kalium oder salpetersaures Natrium daraus; bei mangelnden oder unzulänglichen Alkalisalzen wird man die in einem solchen Gemische oder in den daraus gebildeten wässerigen Lösungen gefundene Salpetersäuremenge in der Regel als salpetersaures Calcium in Rechnung bringen dürfen; dies ist besonders bei Quellwässern der Fall. Das reine Salz läßt sich leicht gewinnen durch Sättigung wässeriger Salpetersäure mit Kalk oder kohlensaurem Calcium, Abdampfung der filtrirten Lösung und Entwässerung des Abdampfungsrückstandes durch Erhitzen. Es ist eine weiße krystallinische Masse, läßt sich bis zu beginnendem Schmelzen erhitzen; darüber hinaus erhitzt zersetzt es sich unter Entwickelung von Sauerstoff und Untersalpetersäuredampf; der Rückstand vom Erhitzen bis zum beginnenden Schmelzen, Balduin's Phosphor, gehört zu den Körpern, welche, nachdem sie dem Sonnenlicht ausgesetzt waren, im Dunkeln schwaches Licht ausstrahlen.

Aus wässeriger Lösung krystallisirt es mit 4 Molekülen Wasser in sechsseitigen Säulen; diese Verbindung ist in $^1/_4$ ihres Gewichts Wasser, auch leicht in Alkohol löslich (durch letzteres Verhalten unterscheidet sie sich von den salpetersauren Salzen des Baryums und Strontiums), in concentrirter Salpetersäure ist dies Salz schwerer löslich; beim Erwärmen schmilzt es unter Abscheidung des Krystallwassers, welches dabei als Lösungsmittel für das wasserfreie Salz wirkt, zu einer ölartigen Flüssigkeit; im Vacuum über Schwefelsäure giebt es schon bei gewöhnlicher Temperatur das Krystallwasser ab.

Das Interesse, welches das salpetersaure Calcium als Bestandtheil von Düngergemischen und des Bodens bietet, leitet sich von den auf die Salpetersäure und ihre Salze im Allgemeinen bezüglichen und theils beim Stickstoff, theils bei der Salpetersäure angestellten Betrachtungen her.

§. 269. Schwefelsaures Calcium, SO_4 Ca, im wasserfreien Zustande Anhydrit, mit 2 Mol. Krystallwasser Gyps genannt. Der Anhydrit findet sich hauptsächlich in Gebirgsarten plutonischen Ursprungs, besonders im Steinsalz und älteren Gypsgebirgen; für sein Vorkommen unter solchen Umständen fehlt uns die Erklärung, da nach den gewöhnlichen Beobachtungen das schwefelsaure Calcium aus wässeriger Lösung bei nicht erhöhter Temperatur sich immer nur in Hydratform abscheidet; wahrscheinlich hat die Gegenwart von Chlorcalcium, Chlormagnesium, überhaupt stark zerfließlicher Salze bei seiner Bildung mit bedingend gewirkt. Der Anhydrit tritt gewöhnlich in derben Massen von mehr oder weniger blättrigem, strahligem, körnigem Gefüge, seltener in deut-

lichen Kryſtallen auf; letztere haben die Form einer rectangulären Säule des 2- und 2gliedrigen Syſtems. In der Härte übertrifft er den Gyps bedeutend, iſt ſogar noch härter als Kalkſpath; das ſpec. Gewicht iſt = 2,96; bei ſtarker Rothglühhitze ſchmilzt er und erſtarrt beim Erkalten zu einer emailartigen Maſſe von kryſtalliniſcher Textur. Kryſtalle, welche in der Form und dem ſpec. Gewichte mit denen des Anhydrits übereinſtimmen, erhält man künſtlich durch Zuſammenſchmelzen von ſchwefelſaurem Kalium mit überſchüſſigem Chlorcalcium, oder noch beſſer durch Schmelzen von 16 Theilen Kochſalz und 2 Theilen feinvertheilter Kieſelerde mit 15 Theilen entwäſſertem Gyps. Mit Waſſer in Berührung zeigt ſich der Anhydrit nur in beſchränktem Grade geneigt, daſſelbe zu binden oder ſich darin zu löſen; daß aber Umwandlung von urſprünglichem Anhydrit in Gyps da, wo atmoſphäriſche Feuchtigkeit einwirken konnte, wirklich ſtattgefunden, hat man häufig an äußern Partien der Anhydritlager zu beobachten Gelegenheit; der ſpathige Anhydrit von Peſep zeigt die Eigenthümlichkeit, durch Aufnahme von Waſſer aus der Luft ohne Aenderung des Gefüges zu waſſerhaltigem ſchwefelſaurem Calcium zu werden.

Mit Kohle oder kohlenſaurem Calcium anhaltend geglüht wird das ſchwefelſaure Calcium zu Schwefelcalcium reducirt, ein Vorgang, welcher beim Verbrennen gypshaltigen Torfes partiell ſtattfindet, woher es ſich, bei dem häufigen Vorkommen von Gyps in Modererden, erklärt, daß Aſche von dergleichen Torf an feuchter Luft hepatiſch riecht und noch deutlicher beim Anfeuchten mit wäſſeriger Säure Schwefelwaſſerſtoff entwickelt.

Der eigentliche Gyps oder das mit 2 Mol. Waſſer kryſtalliſirte Salz iſt die in der Natur gewöhnlich vorkommende, ebenſo die aus wäſſeriger Löſung beim Verdunſten ſich abſcheidende Form des ſchwefelſauren Calciums. Man unterſcheidet, je nach der Art der Ausbildung, Aggregation und Reinheit der Kryſtalle: Gypsſpath, in den reinſten Abänderungen Marienglas oder Frauenglas genannt; Faſergyps; körnigen Gyps mit minder deutlich hervortretender blättrig kryſtalliniſcher Struktur; und erdigen Gyps. Thongyps heißt ein aus Gypsſpath, körnigem und faſrigem Gyps mit Thon gemengtes Geſtein, grau von Farbe, an der Luft leicht zu unreiner Gypserde zerfallend. Die geognoſtiſchen Verhältniſſe des Vorkommens von Gyps weiſen häufig auf ſeinen Urſprung hin: ſo iſt bei manchen Ablagerungen deſſelben, z. B. dem Zechſteingyps, wahrſcheinlich, daß er ein ſecundäres Umwandlungsprodukt von Anhydrit ſei, in andern und zwar den meiſten Fällen darf angenommen werden, daß einfach eine Abſcheidung aus wäſſeriger Löſung ſtattgefunden hat; mancher Gyps iſt unzweifelhaft aus dem Zuſammentreten von Schwefelſäure (von Schwefelwaſſerſtoff, welcher an der Luft ſich oxydirt hatte, oder von Schwefelkieſen herrührend) mit Kalkſteinen oder kalkhaltigen Silicaten gebildet. Aus der ganzen Natur des Gypſes, als eines Gebildes von ähnlichem Urſprunge wie das Steinſalz, iſt begreiflich, daß er ſich in älteren Gebirgen entweder gar nicht oder nur als Produkt ſecundärer Veränderungen des urſprünglichen

Gesteins, nämlich durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Kalk, oder in den älteren Gliedern der sedimentären Formationen durch Umbildung von Anhydrit entstanden, findet; am häufigsten ist er vertreten in der Triasformation und von da abwärts bis zum Tertiärgebirge. Gewöhnlich bildet er Stöcke und Lager, welche in Kalkstein-, Mergel-, Thon- und Sandsteinlager eingeschlossen sind. Vermöge seiner Weichheit, Zerreiblichkeit und Auflöslichkeit verwittern die zu Tage anstehenden Gypsgebirge leicht und er konnte daher aus der ursprünglichen Lagerstätte näher und ferner hin fortgeführt und so zu einem weit verbreiteten Bestandtheil der culturfähigen Erdschichten werden. Auch aus der Verwitterung des durch alle Gebirge vertheilten Schwefelkieses und durch Einwirkung der daher resultirenden Schwefelsäure auf kohlensaures Calcium und andere Calciumsalze, oder aus der Umsetzung anderweitiger schwefelsaurer Salze mit Calciumsalzen, konnte an den verschiedensten Orten Gyps als Bodengemengtheil hervorgehen und ihn da, wo er durch Wasser ausgewaschen war, wieder ersetzen. Diese seine ausgedehnte, obschon meistens nur sparsame Verbreitung über die lockeren Erdschichten des Bodens und Untergrundes ist die Ursache, daß auch die Quellwässer häufig gypshaltig sind, wie sich u. a. in der so gewöhnlichen reichlichen Betheiligung von Gyps an der Bildung des Kesselsteins in den Dampfkesseln und anderen Kochgeschirren ausspricht. Zu den gypsreichsten natürlichen Wässern gehören im Allgemeinen die Salzsoolen, da durch Kochsalz die Löslichkeit des Gypses bedeutend erhöht wird: die Soole zu Artern z. B. enthält 0,45 Procent Gyps gelöst, diejenige zu Halle 0,466, zu Dürrenberg 0,565; die beim Gradiren der Soolen auf den Dornen sich absetzenden Krusten bestehen fast nur aus Gyps, welcher nach Maßgabe des Verdunstens des Wassers nicht mehr gelöst bleiben konnte. In dem Ostseewasser hat man bei einem Gesammtgehalte von 0,475 bis 1,89 Proc. Salzen 0,02 bis 0,17 Proc. Gyps gefunden. Der Gehalt des Oceanwassers an Gyps kann durchschnittlich zu $^1/_{20}$ von demjenigen an Kochsalz veranschlagt werden, so daß, wenn wir in dem Meerwasser die Gesammtmenge der Salze zu 3,6 und den Gehalt an Chlornatrium zu 2,7 Procent annehmen, auf Gyps 0,135 Procent kommen. — Auch im lebenden Organismus kommt Gyps vor, und zwar nicht nur seinen in der Säftemasse des Thier- und Pflanzenkörpers überall verbreiteten Bestandtheilen nach, sondern selbst als feste krystallinische Ablagerung: eine solche hat man in Baumrinden, nämlich der Guajakrinde und derjenigen von Quillaja Saponaria, beobachtet.

Eigenschaften des Gypses. Unter den in der Natur vorkommenden Gypsspathen finden sich die Eigenschaften des reinen Gypses nicht selten in ausgezeichneter Weise vertreten: so namentlich an dem sogenannten Marienglase die Krystallinität, Durchsichtigkeit, Farblosigkeit, Biegsamkeit, Spaltbarkeit vorwaltend nach der einen Richtung; auch in den derben Massen der gewöhnlichen Gypsgebirge finden sich häufig Stücke oder einzelne Theile, an denen im kleinen Maßstabe jene Eigenschaften hervortreten. Der auf nassem Wege durch Abdampfen der Lösung oder durch Fällung dargestellte Gyps ist ein mehr oder minder

lockeres Aggregat von Blättchen oder Nadeln, welche unter dem Mikroskope dasselbe Verhalten zeigen. Auch das durch Anrühren schwach gebrannten Gypses mit Wasser, also bei der Darstellung der gewöhnlichen plastischen Massen aus Gyps, dargestellte Produkt, und noch deutlicher der alabasterartige Gyps ist ein Aggregat zusammenhängender Krystalle von demselben Typus wie die größeren mit bloßem Auge unterscheidbaren Spathe. Die Krystalle gehören dem 2- und 2gliedrigen Systeme an; die Kernform ist die Klinorectangulär-Säule. Das spec. Gewicht = 2,32; der Härte nach nimmt der Gyps in der mineralischen Härtescala die zweite Stelle von unten ein (zwischen Talkspath und Kalkspath), er läßt sich daher leicht schneiden, drehen und, vermöge der mit der Krystallinität zusammenhängenden Sprödigkeit, pulverisiren oder zerreiben.

Zu seiner Auflösung verlangt der Gyps von reinem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur 390 Gewichtstheile, wonach in einer gesättigten Lösung etwas über $^1/_4$ oder genauer 0,2557 Procent Gyps, entsprechend 0,2022 wasserfreiem schwefelsaurem Calcium, enthalten sein würde. Nach Poggiale ist die Löslichkeit bei 35° am größten und nimmt von da sowohl mit sinkender als mit erhöhter Temperatur bemerklich ab, so daß, während bei 35° 1 Theil sich in 393 Theilen Wasser löst, bei 0° 488 Theile, bei 100° 460 erforderlich sind. Die Löslichkeit wird durch Zusatz von Salpetersäure und noch mehr durch Salzsäure, wahrscheinlich in Folge partieller Zersetzung erheblich gesteigert; auf gleiche Weise wirken auch Alkalisalze; hierauf bezügliche Beobachtungen sind namentlich am Kochsalz gemacht und hierbei ist wiederum interessant, daß nur bis zu einem gewissen Concentrationsgrade der Kochsalzlösung die Löslichkeit des Gypses darin mit der Concentration steigt; von 100 Theilen einer Kochsalzlösung wurden je nachdem 21,9219 oder 13,5439 oder 9,8802 Chlornatrium darin enthalten waren, resp. 0,9775, 0,9879 und 1,057 schwefelsaures Calcium gelöst; hiernach würde in einer ungefähr 10procentigen Kochsalzlösung sich beinahe 5 mal so viel Gyps lösen als in reinem Wasser. Die Vermehrung der Löslichkeit des Gypses durch Kochsalz und andere Alkalisalze erklärt sich am einfachsten durch die Annahme, daß er sich mit denselben chemisch umsetzt, also z. B. bei Kochsalz schwefelsaures Natrium und Chlorcalcium gebildet werden. Kohlensäure vermehrt die Löslichkeit des Gypses in Wasser nicht. Die Gegenwart des Gypses in Trinkwässern übt auf den Geschmack eine deutliche Einwirkung; reine Gypslösung schmeckt allerdings nur schwach und fade. In Alkohol ist der Gyps unlöslich, und selbst in wässerigen weingeistigen Gemischen so schwerlöslich, daß man durch Zusatz von 1 Th. Alkohol zu 3 Th. einer concentrirten wässerigen Gypslösung den größten Theil herausfällen kann; säurehaltiger Alkohol verhält sich aber in dieser Beziehung anders, so daß, wenn man z. B. den Salzsäureauszug eines gypshaltigen Erdgemisches mit Weingeist versetzt, bei zu geringem Gypsgehalte oder sehr überschüssiger Säure keine Fällung erfolgt, diese vielmehr erst mit partieller Sättigung der Säure eintritt.

Beim Erhitzen verliert der Gyps sein Wasser; dieser Wasserverlust beginnt an der Luft bei etwas über 100°; im Vacuum über Schwefel-

stäre verliert der Gyps schon bei 100° die Hälfte seines Wassers, den Rest bei nur wenig höherer Temperatur; an der Luft entweicht alles Wasser bei 126°. Diese Entwässerung, welche man das Brennen des Gypses nennt, giebt sich äußerlich durch ein Weißwerden der vorher durchsichtigen Krystallblättchen und durch Zerfallen derselben zu Pulver zu erkennen, wenigstens ist der Gyps nach dem Brennen viel zerreiblicher als vorher. Wenn die Temperatur beim Entwässern nicht über 160° gestiegen, so zeigt sich der gebrannte Gyps sehr disponibel, das verlorene Wasser wieder zu binden, wenn er angefeuchtet wird; hierauf beruht seine allgemein bekannte Verwendung zu plastischen Arbeiten, indem man ihn mit Wasser zu einem Brei anrührt und diesen in die Formen gießt, worin er zu einem festen Haufwerk neugebildeter Hydratkrystalle erstarrt; den erwünschten Grad von Härte bekommt dasselbe jedoch nur, wenn die angewendete Wassermenge zu dieser Hydratbildung und außerdem nur zur Durchfeuchtung der erhärteten Masse ausreichte. Je mehr beim Brennen die Temperatur von 160° überschritten wird, um so weniger ist das Produkt als plastisches Material, ebenso wenig wie das Pulver des nur langsam Wasser bindenden Anhydrits, zu gebrauchen, da jenseits dieser Temperatur eine Umwandlung in die anhydritartige Modification eintritt. Einen zu stark erhitzten Gyps nennt man daher todtgebrannt; bei einem in dieser Beziehung unvorsichtigen Brennen erstreckt sich die zu hohe Steigerung der Hitze gewöhnlich nur auf einen Theil der Masse, so daß das Produkt noch in einem gewissen beschränkten Grade fähig ist, mit Wasser zu erhärten; dabei ist die Erhärtung mehr oder minder verlangsamt. Ist die Erhärtung erwünscht, so erreicht man dies am zweckmäßigsten durch Zusatz von etwas Weingeist zu dem Wasser, womit der gebrannte Gyps angerührt wird. Im Großen geschieht das Gypsbrennen in besonderen mit Reisholz geheizten Oefen, im kleineren Maßstabe empfiehlt sich die Benutzung von Backöfen, da die erforderliche Temperatur ungefähr mit der beim Brodbacken in Anwendung kommenden übereinstimmt. Auffallend ist es, daß die Dichtheit und Festigkeit des ungebrannten Gypses von Einfluß ist auf die entsprechende Beschaffenheit, welche er nach dem Brennen beim Anrühren mit Wasser bekommt, und daß Massen, welche schon einmal aus gebranntem Gyps geformt waren, durch neues Brennen ein zu plastischer Verarbeitung wenig geeignetes Material geben. — Wird das Pulver von ungebranntem Gyps mit einer wässerigen Lösung von Kali oder verschiedenen Kaliumsalzen (kohlensaurem, zweifach kohlensaurem, schwefelsaurem, kieselsaurem Kalium, weinsaurem Kalium-Natrium) angerührt, so findet in Folge der Bildung gewässerter Doppelsalze gleichfalls Erhärtung statt, und zwar schneller als mit gebranntem Gyps und reinem Wasser; besonders beschleunigt ist sie mit weinsaurem Kalium-Natrium. Kalisalpeter und Chlorcalcium, ebenso die Natriumsalze wirken nicht auf diese Weise.

Das chemische Verhalten des Gypses wird, soweit es für das Verständniß seiner agronomischen Beziehungen von Wichtigkeit ist, im folgenden §. mit besprochen werden.

§. 270. Die praktische Verwerthung der Eigenschaften des Gypses zu technischen und ökonomischen Zwecken ist eine vielseitige. Was zunächst seine technischen Anwendungen betrifft, so genüge es, an die aus dem gewöhnlichen Leben bekanntesten zu erinnern. Die feinkörnigen und dabei dichten Varietäten werden zu Vasen, Uhrgehäusen, Consolen und allerlei sonstigen kleineren und größeren Schmuckgegenständen direct verarbeitet; der Nichtkenner hält sie häufig für Marmor, von welchem sie aber durch die größere Weichheit (schon mit dem Fingernagel läßt sich die Oberfläche ritzen, mit dem Messer die Masse sehr leicht schaben, schneiden und bohren) sofort unterschieden werden können. Die Verwendungen des gebrannten Gypses zu plastischen Zwecken beschränken sich nicht nur auf Abformung und Vervielfältigung von Büsten, Statuen, Reliefs und anderen Bildwerken dieser Art, sondern stehen auch nach andern Richtungen hin vielfach im Dienste der Kunst und Technik, so namentlich der Architektur zur Verzierung von Decken, Wänden, Gesimsen, Abebnung von Fußböden (Gypsestrich) ꝛc. Sind dergleichen Gegenstände der freien Luft ausgesetzt, so müssen sie, nachdem sie möglichst ausgetrocknet sind, mit einem das Eindringen von Feuchtigkeit verhütenden Firniß geschützt werden; als solcher genügt in manchen Fällen schon eine mehrmals aufgetragene nicht zu verdünnte Seifenlösung, welche, indem sie auf der Oberfläche und in den Poren mit dem Gyps sich zu schwefelsaurem Alkali und fettsaurem Calcium umsetzt, durch die Unlöslichkeit des letzteren die Einwirkung des Wassers abhält. Noch vollkommener schützen Stearinsäure und Paraffin, wenn man dieselben im geschmolzenen Zustande auf den zuvor erwärmten Gyps so aufträgt, daß die Poren bis zu einer hinreichenden Tiefe ausgefüllt werden. Um bei Verwendungen des Gypses zu Architekturzwecken dem zu schnellen Erhärten vorzubeugen und ihn dadurch leichter verarbeitbar zu machen, versetzt man das als Gypsmörtel dienende Gemisch von Gyps und feinem Sand mit ungelöschtem Kalk. Gypsmarmor oder Stuckmarmor dient als Material zur Bekleidung von Wänden, Säulen, Pilastern ꝛc., denen man ein marmorartiges Ansehen geben will; man setzt die Masse aus gebranntem Gyps und Leimwasser zusammen; durch Beimengung verschiedener Pigmente bekommt sie die Färbung der natürlichen Marmorarten; nach dem Erhärten wird sie abgeschliffen, mit Oel getränkt und polirt.

Zu Düngungszwecken, theils direct, theils zur Ergänzung und Verbesserung anderer Düngergemische findet der Gyps eine unser Interesse lebhaft in Anspruch nehmende Anwendung. Mit dem Mergel und Moder theilt er das Schicksal, aus der hervorragenden Rolle, welche er unter den mineralischen Düngungsmitteln spielte, gegenwärtig durch seine stickstoff-, phosphorsäure- und kalihaltigen Rivalen für die öffentliche Besprechung und Werthschätzung etwas in den Hintergrund gedrängt zu sein. Nachdem schon in älterer Zeit und in verschiedenen Ländern vielfach vereinzelte Wahrnehmungen über seine Bedeutung als Hülfsmittel zur Erzielung einer üppigen Wiesenvegetation gemacht waren, wurde zuerst um die Mitte des vorigen Jahrhunderts die allgemeine Aufmerksamkeit der Landwirthe auf ihn durch den Pfarrer Mayer zu Kupferzell im

hannöverschen gelenkt, und zwar auf Grund sowohl von eigenen Beobachtungen wie der umfangreichen Erfahrungen der Landleute in der dortigen Gegend, wo man fast durchgängig die auffallendsten Wirkungen durch Aufbringen von Gyps auf Wiesen, Weiden und Ackerfrüchte erzielt hatte. Von Deutschland aus, wo alsbald durch den Verbreiter des Kleebaus, Schubert von Kleefeld, die Bedeutung des Gypses für den Klee und verwandte Gewächse erkannt und gerühmt wurde, verbreiteten sich die Nachrichten über jene Erfahrungen nach andern Ländern; von Frankreich aus gelangten sie nach Nordamerika; hier waren auf dem neu in Cultur gesetzten Urwaldsboden die Bedingungen der Wirkung des Gypses besonders günstig, und es erwarb sich Franklin durch Hinweis auf die Erfolge vergleichender Versuche großes Verdienst um die Sache: er streute mit dem durch Wort und Schrift empfohlenen Düngmittel den Namen desselben in riesigen Dimensionen auf den Feldern an der Landstraße aus und derselbe leuchtete durch die an dieser Stelle hervorgerufene üppige Vegetation den Sommer über so augenfällig hervor, daß Jedermann die Ueberzeugung von dem Werthe der Gypsdüngung gewinnen mußte. Es tauchten aber alsbald von vielen Seiten um so mehr Zweifel an der Wahrheit der über den Gyps ausgegangenen Berichte auf, je mehr die letzteren sich des Fehlers der Uebertreibung schuldig gemacht hatten. Diese Uebertreibung bezog sich darauf, daß man die an einzelnen Gewächskategorien, namentlich kleeartigen und Wiesen-Pflanzen gemachten Erfahrungen und die bei bestimmten Boden- oder Culturverhältnissen erzielten glänzenden Erfolge für alle Culturgewächse, resp. alle Arten und Zustände des Bodens generalisirte. Der über die agronomische Bedeutung des Gypses entbrannte Kampf ragte in die Zeit hinüber, wo durch Albrecht Thaer in die Behandlung landwirthschaftlicher Fragen wissenschaftliche Methode eingeführt, und zugleich die Lösung solcher auf die physischen Bedingungen der Pflanzencultur gerichteten Fragen ein wichtiges Objekt der Naturforschung geworden war. Comparative Beobachtungen und Versuche wurden ihm immer wieder von neuem gewidmet, und wenn diese auch in Bezug auf den Gyps selbst nicht zu der erstrebten Klarheit führten, so wurde wenigstens ein reicher Schatz von praktischen Erfahrungen über Motive, zweckmäßige Anwendung und Ausführung solcher Versuche gesammelt, welcher später an den universeller wirkenden mineralischen Düngstoffen zur Hebung gekommen ist. Die durch Sprengel vorbereitete, darauf seit 1840 mit Liebig's gefeiertem Namen bezeichnete neue Aera der Agriculturchemie verfolgte in der ersten Zeit fast ausschließlich den Weg der elementaranalytischen Forschung über die Beziehungen der Luft, des Wassers, Bodens und Düngers zur Pflanzenernährung. Es handelte sich darum, die wesentlichen Elementarbestandtheile der Gewächse, und zwar nicht nur die an der Bildung der verbrennlichen organischen Substanz sich betheiligenden, sondern namentlich auch die aschegebenden oder sogenannten mineralischen quantitativ festzustellen, dann aber auch für jeden einzelnen den Nachweis seines Ursprungs und seines besonderen Antheils an der Ausbildung der einzelnen Pflanzenorgane zu liefern; die Einsicht, daß alle nicht in der Luft und deren

Niederschlägen enthaltenen Elementarbestandtheile der Pflanzen dem Boden entnommen werden und daher, sofern sie diesem fehlen, durch den Dünger hineinzubringen sind, führte zur Werthschätzung des letzteren auf Grund seiner elementaren Zusammensetzung und zur Auffindung eines Maßstabes, wonach die Wirkung jeder Düngerart und mit besonderer Bezugnahme auf das Bedürfniß der einzelnen Culturpflanzen schon im Voraus mit einiger Sicherheit zu beurtheilen, auch sogar der Geldwerth derselben aus der Analyse zu veranschlagen sei. Im Verlaufe dieser Forschungen mußte der anfänglich durch seine vorwiegend elementaranalytische Richtung engere und einseitige Gesichtskreis sich nothwendig erweitern, es mußte zu dem Thatsächlichen der Unentbehrlichkeit der Pflanzennahrungsstoffe das besondere chemische und physikalische Verhalten der in dem Dünger vertretenen oder ursprünglich im Boden enthaltenen Verbindungsformen derselben, ihre Wechselwirkung unter einander, ihr Verhalten zur Bodenfeuchtigkeit und zu den übrigen Bodenbestandtheilen, ferner ihre Abhängigkeit von der vitalen Action der aufsaugenden Organe der Pflanzen und endlich ihr sowohl activer als passiver Antheil an der ganzen organisch-chemischen Stoffmetamorphose in der lebenden Pflanze erforscht werden. Wie unmeßbar weit ab wir bis jetzt noch von der Erreichung dieses Zieles geblieben sind, dessen werden wir uns in jedem concreten Falle bewußt, wenn wir von allgemeinen als fest begründet geltenden Grundsätzen aus für ein einzelnes Beobachtungsresultat oder ganze Reihen derselben eine befriedigende Erklärung suchen, welche uns zugleich sichere Normen für die fernere praktische Anwendung geben soll.

Die sämmtlichen in der landwirthschaftlichen und agriculturchemischen Literatur über den Gyps niedergelegten Einzelbeobachtungen führen zu dem allgemeinen Gesammtresultate, daß der Gyps kein universell, sondern in jeder Beziehung nur einseitig wirkendes Düngungsmittel ist. Diese Einseitigkeit bezieht sich zunächst auf die Bodenarten und Bodenculturzustände, bei denen er sich wirksam zeigt. Während Felder von nicht gerade unerschöpflich erscheinender (wenigstens für Menschenalter ausreichender) Fruchtbarkeit durch Stallmist zu immer erneuter Ertragsfähigkeit gebracht werden, und der Stallmist in den meisten Fällen durch Peruguano, bald allein, bald unter ergänzender Beigabe von Superphosphat, auch wohl Kaliumsalzen, ebenso durch Knochenmehl ersetzt werden kann, auch relativ häufig und zwar namentlich für rübenartige Pflanzen, Kartoffeln ꝛc. die Düngung mit Substanzen, welche reich an löslicher Phosphorsäure sind, ausreicht, ferner auf jedem sauren Boden das kohlensaure Calcium die Fruchtbarkeit unfehlbar steigert, beobachtet man vom Gyps meist nur vereinzelt, und ohne daß bisher bestimmte Indicien für eine günstige Prognose hätten aufgefunden werden können, ähnliche Erfolge; bald sind es größere Bodenstrecken oder selbst ganze Länderdistricte, bald nur kleinere Oberflächen, wo er seinen alten Ruhm bewährt; im Ganzen begegnen wir aber weit häufiger Feldern und Wiesen, auf denen das Gypsen ohne allen deutlich hervortretenden Erfolg bleibt. Lassen wir uns durch solche Erfolglosigkeit nicht abschrecken, wiederholen wir vielmehr auf einem und demselben Boden den com-

parativen Gypsdüngungsversuch mit Ausdauer von Jahr zu Jahr, so werden wir auf einmal durch das glänzendste Resultat überrascht, aber eben so sehr, vielleicht schon im nächsten Jahre, wieder enttäuscht; oder umgekehrt, wo wir mit Hülfe des Gypses längere Zeit Kleeernten erzielt hatten, versagt er uns plötzlich seine Dienste, und eben so unerwartet erscheint später derselbe Boden wieder empfänglich für dieselben geworden. Zu den Besonderheiten des Gypses gegen viele andere Düngerarten gehört es ferner, daß er nicht bei allen Pflanzenarten in gleicher Weise fördernd auf das Wachsthum einwirkt, sondern vorzugsweise nur bei den zur Familie der Leguminosen gehörigen, nächstdem bei den Cruciferen (Raps, Kohlrüben ꝛc.) und nur ausnahmsweise bei Getreide oder andern Gräsern. Einseitig ist endlich auch die Richtung, in welcher das Wachsthum der von ihm influirten Pflanzen gefördert wird; wir bemerken dies besonders bei den um ihrer Samen willen angebauten Leguminosen, wie Erbsen und Bohnen: je wirksamer hier der Gyps sich zeigt, um so mehr überwiegt die Blatt-, Stengel- und Blüthenentwickelung gegenüber dem Fruchtansatze und findet mit dem Eintritt des letzteren noch keinen Abschluß, während bei normalem Wachsthume dieses gewissermaßen in zwei Perioden sich theilt, die eine bis zum Beginn der Fruchtentwickelung, die andere nur noch in untergeordnetem Grade oder gar nicht mehr auf Vermehrung der Blatt- und Stengelgebilde hingerichtet, vielmehr der Verwendung der in den Blättern assimilirten Stoffe zur Entwickelung der Fruchtorgane gewidmet. Es bewirkt bei solchen Gewächsen das Gypsen eine reiche Stroh- und schlechte Samenernte, im Gegensatze zu den phosphorsäurehaltigen Düngungsmitteln, deren Wirksamkeit häufig erst in dem Ausdreschresultate zum Vorschein kommt.

Die Menge von Gyps betreffend, welche zur Erzielung des höchsten durch ihn erreichbaren Grades von Wirkung nöthig ist, darf man, je nach der Bodenbeschaffenheit, der zu düngenden Frucht und nach anderen Umständen, namentlich nach dem Zerkleinerungsgrade und nach dem bei käuflichem Düngergypse zwischen weiten Grenzen schwankenden wirklichen Gehalte an schwefelsaurem Calcium, 100 bis 300 Kilogr. auf die Hektare annehmen. Größere Mengen, wenn sie auch, wie aus der Fruchtbarkeit einzelner gypsreicher Felder bei Jena und anderwärts hinreichend hervorgeht, sich niemals schädlich erweisen, bringen keinen Nutzen. Von einer den Culturzweck benachtheiligenden Wirkung des innerhalb der angegebenen Mengen verwendeten Gypses kann nur die Rede sein mit Bezug auf Erbsen, Bohnen, Saatwicken und Saatklee, also in den Fällen, wo durch den Gyps zwar eine Steigerung der Ernährungs- und Wachsthumsvorgänge, aber zum Nachtheil der Fruchtbildung verursacht wird; in solchen Fällen empfiehlt es sich, entweder auf den Gyps ganz zu verzichten oder das zu verwendende Quantum auf ein kleines Maß zu beschränken. Beim Ankaufe von Gyps ist es aber, ebenso wie bei allen andern käuflichen Düngmitteln, rathsam, denselben vorher analysiren zu lassen, da es vorkommt, daß ein käuflicher Gyps mehr als die Hälfte seines Gewichtes Verunreinigungen enthält.

Die früher vielfach erörterte Frage: ob es zweckmäßiger sei, den

Gyps vor seiner Verwendung als Düngungsmittel zu brennen oder ihn ungebrannt zu lassen, ist durch die Erfahrung längst dahin entschieden, daß das Brennen weder den zur schnelleren oder sicherern Auflösung nöthigen Grad der Zerkleinerung erleichtert und wohlfeiler macht, noch in irgend einer andern Weise die Wirkung unterstützt; es kann sogar das Brennen dadurch nachtheilig werden, daß, wenn der so vorbereitete Gyps vor oder bei dem Aussäen Nässe bekommt, er sich zusammenklumpt und so seine gleichmäßige Vertheilung erschwert ist. Was die zweckmäßigste Zeit der Aufbringung des Gypses betrifft, so sind darüber die Ansichten lange Zeit getheilt gewesen. Die Hauptsache, worauf es ankommt, ist nach den bisherigen Erfahrungen, eine möglichst gleichmäßige Vertheilung des Gypses. Diese wird am sichersten erreicht durch das Aufstreuen auf das Blatt, am besten kurz vor einem Regen, wodurch der Gyps von den Blättern herabgespült und in den Boden übergeführt wird. Im Allgemeinen darf man wohl annehmen, der richtigste Zeitpunkt für das Gypsen sei derjenige, wo die Bedingungen theils des Aufgelöstwerdens im Boden, theils der alsbaldigen Ueberführung des Gypses oder seiner Umsetzungsprodukte in die noch in jüngster Entwickelung stehenden Pflanzen obwalten; hieraus motivirt sich u. a. auch das bei den Erbsen mehrfach erprobte Verfahren, sie vor der Saat einzuweichen und in noch feuchtem Zustande mit etwa dem zehnten Theile ihres Volumens Gypsmehl zu bestreuen oder umzurühren, so daß dieses daran haftet; auch hat sich in manchen Fällen bei jungem durchwinterndem Klee da, wo jede andere Art der Gypsdüngung unwirksam geblieben war, ein guter Erfolg gezeigt, wenn der Gyps schon im Spätwinter auf den Schnee ausgesät und hierdurch nicht nur ein sicheres Auflösen und Eindringen in den Boden mittelst der Winterfeuchtigkeit, sondern zugleich das Vorhandensein der Lösung in der Umgebung der Wurzeln bei der ersten Regung der Frühjahrsvegetation gesichert wurde.

Für eine allseitig befriedigende Erklärung der Wirkungen des Gypses reichen die bisherigen wissenschaftlichen Untersuchungen nicht aus. Was zunächst seine Wirkung als directer Dünger, also als Pflanzennahrungsmittel, betrifft, so glaubte Bouſſingault nachgewiesen zu haben, daß er nur dadurch vortheilhaft wirke, daß er dem Boden Kalk zuführe, ein Ausspruch, der schon deshalb nicht begründet erscheint, weil das Gypsen sogar auf kalkhaltigem Boden günstige Erfolge gegeben hat. Aus allen Versuchen, unter denen besonders die von Pincus angestellten zu nennen sind, geht hervor, daß hauptsächlich die Schwefelsäure des Gypses vortheilhaft auf die Pflanzen einwirkt und wahrscheinlich zur Vermehrung der (schwefelhaltigen) Proteïnstoffe beiträgt. Im Allgemeinen sind aber diese direct düngenden Wirkungen des Gypses nur klein gegen die indirecten, welche hauptsächlich darin bestehen, daß er sehr viele Pflanzennährstoffe, welche im Boden in schwerlöslicher Form vorhanden sind, in leicht lösliche und von den Pflanzen aufnehmbare Verbindungen überführt. Nach dieser Richtung hin angestellte, zahlreiche Versuche lassen eine günstige Wirkung des Gypses erkennen besonders auf die Zersetzung von Silicaten und daraus folgende Löslichmachung von Kali und

Magnesia. Die Bindung von kohlensaurem Ammonium durch Gyps hat für die Wirkung des letzteren im Boden keine Bedeutung.

§. 271. Die eben erwähnte Eigenschaft des Gypses, unter geeigneten Umständen sich mit kohlensaurem Ammonium zu kohlensaurem Calcium und schwefelsaurem Ammonium umzusetzen, verwerthet man, um den Stallmist und andere Ammoniak abdunstende Dünggemische vor dem durch Verflüchtigung verursachten Verluste an Ammoniak zu schützen. Ob dieses leicht anwendbare und relativ wohlfeile Mittel die ihm vielfach zu Theil gewordene lebhafte Empfehlung wirklich verdiene, ist von anderer Seite stark bezweifelt worden. Es fragt sich zunächst, ob unter den hier in Betracht kommenden Umständen überhaupt Gyps und kohlensaures Ammonium auf einander wirken, da wir ja wissen, daß bei einer bis zu gewissem Grade beschränkten Feuchtigkeitsmenge umgekehrt kohlensaures Calcium und schwefelsaures Ammonium sich zu Gyps und kohlensaurem Ammonium umsetzen und letzteres, wenn die Luft hinreichend Zutritt hat, sich aus dem Gemische bis zum gänzlichen Verschwinden des Ammoniaks verflüchtigt. Aus der Erfahrung können wir diese Frage bejahend beantworten, da das Bestreuen des Mistes in Schaf- und Pferdeställen mit ganz trocknem Gyps, wenn derselbe nur in hinreichender Menge angewandt und gleichmäßig über die ganze Oberfläche vertheilt wird, den Ammoniakgeruch tilgt, auch der ferneren Entwickelung desselben bei täglich wiederholter Ausstreuung des Gypses dauernd vorbeugt oder ihn wenigstens auf ein die Geruchsorgane nicht mehr afficirendes Maß herabdrückt. Gleiche Erscheinungen hat man von der Durchschichtung des in Haufen gesetzten und an dem Bestreuen des auf der Dungstätte liegenden Düngers mit Gyps, ebenso wie von seiner Verwendung bei der Bereitung von Compost aus stickstoffreichen Materialien, beobachtet. Einen die etwaige Täuschung des Geruchsorgans ausschließenden Nachweis der Wirkung des Gypses auf Bindung des aus dem Dünger abdunstenden Ammoniaks, wenn derselbe einfach mit dem Dünger gemischt wird, ohne daß mehr wie die im Dünger enthaltene natürliche Feuchtigkeit mitzuwirken braucht, geben uns vergleichende aspiratorische Versuche, so veranstaltet, daß die Menge von Ammoniak quantitativ bestimmt wird, welche beim Hindurchleiten eines bestimmten Luftvolums durch ein mit ammoniakalischem Dünger gefülltes Rohr von der Luft entführt wird, je nachdem der Dünger in seiner ursprünglichen Beschaffenheit oder ein gleiches Quantum desselben vorher mit Gyps vermengt war. Einen solchen Versuch beschreibt Schulze folgendermaßen: Ein weites Glasrohr wurde mit einem Gemenge von 150 Gramm Pferdemist und 600 Gr. trocknem Sande locker gefüllt, darauf mittelst des Aspirators 114,5 Liter Luft hindurchgezogen, so daß die aus dem Rohre heraustretende Luft durch wässerige Salzsäure ging; der als Abdampfungsrückstand der letzteren bleibende Salmiak wog 85 Milligramm, entsprechend 27 Milligramm Ammoniak oder 22,26 Stickstoff, d. i. 0,0148 Gewichtstheile aus 100 Mist oder $^1/_{50}$ von dessen ganzem Stickstoffgehalte, wenn dieser 0,75 Procent betrug. Als derselbe Versuch wiederholt wurde mit der Modification, daß dem Gemenge von Mist und Sand noch 5 Gramm

Gyps in recht inniger Vertheilung beigemischt waren, resultirten als Abdampfungsrückstand der Salzsäure nur 7 Milligr. Salmiak, also 78 Milligr. weniger als aus dem nicht gegypsten Miste, welches einer durch den Gyps stattgefundenen Bindung von 24,66 Milligr. Ammoniak oder 20,5 Stickstoff, d. i. 0,01366 Procent des Mistes entspricht. Um die in 85 Milligr. Salmiak enthaltene Ammoniakmenge zu binden, würden bei vollständiger gegenseitiger Zersetzung mit Gyps von letzterem beinahe 137 Milligr. erforderlich sein; als bei einem neuen Versuche auf 150 Gr. Mist nur 150 Milligr. Gyps zugesetzt wurden, zeigte sich diese Menge zur Bindung des aus dem Miste abdunstenden Ammoniaks bei weitem nicht ausreichend: es wurden aus dieser im Uebrigen, namentlich auch, was die Zeitdauer des Hindurchziehens der Luft, nämlich 4 Stunden, betrifft, gleichbehandelten Mischung 64 Milligr. Salmiak erhalten, also nur um 21 Milligr. weniger als wo der Gyps ganz fehlte. Wir sehen also, daß die Bedingungen hier wesentlich andere sein mußten, als bei den Bouſſingault'schen Versuchen, durch welche nachgewiesen wurde, daß aus einem mehrere Tage der Luft ausgesetzten feuchten Gemenge von schwefelsaurem Ammonium und Kreide, in Folge der Umsetzung beider Salze zu schwefelsaurem Calcium und kohlensaurem Ammonium, welche Umsetzung also gerade entgegengesetzt derjenigen ist, durch welche der Gyps ammoniakbindend wirken soll, fast alles Ammoniak durch Verdunstung verloren ging, ebenso daß der Gyps die Verflüchtigung von kohlensaurem Ammonium nicht verhindern konnte, wenn ein dem Feuchtigkeitsgehalte nach mäßig feuchter Ackererde gleichendes Gemenge von gleichen Theilen Gyps und kohlensaurem Ammonium mit Quarzsand 8 Tage lang der Luft ausgesetzt blieb. Der Unterschied der beiderlei Bedingungen hier und bei den Versuchen mit Mist liegt einmal darin, daß in letzterem auf 27 Milligr. Ammoniak (entsprechend 77,4 neutralem kohlensaurem Ammonium) 5 Gr. Gyps oder auf 1 Theil Ammoniak 185 Gyps, auf 1 Theil kohlensaures Ammonium ungefähr 60 Theile Gyps kommen, der letztere also in relativ großem Ueberschuß vorhanden war und daher durch Massenwirkung die Affinitätseffekte zu Gunsten der Ammoniakbindung modificiren konnte; außerdem war auch das Feuchtigkeitsverhältniß ein ganz anderes als bei den Bouſſingault'schen Versuchen: rechnet man nämlich den Wassergehalt des Mistes zu drei Viertel des Gewichts, so kommen auf 112,5 Gramm Wasser nur 77,4 Milligr. kohlensaures Ammonium, zu deren Bindung 137 Milligr. Gyps ausreichen, dies entspricht 821 Gewichtstheilen Wasser auf 1 Theil Gyps; aus der Beschreibung der Bouſſingault'schen Versuche dagegen läßt sich, wenn auch die mitwirkende Wassermenge nicht angegeben ist, entnehmen, daß dieselbe höchstens das Zehn- bis Zwanzigfache von derjenigen des concurrirenden aber in diesem Sinne berechneten Gypses betrug. Als Beispiel der durch Gyps vermittelten Conservirung des Ammoniaks in Düngerjauche mag noch ein Versuch von Neßler dienen. Derselbe fand, daß für Düngerjauche, welche in 10,000 Theilen 28 Theile Ammoniak enthielt, 4 Proc. Gyps ausreichend waren, das Ammoniak zu binden; war kein Gyps zugesetzt, so gingen bei warmem windigem Wetter aus der in einem

flachen offenen Gefäße stehenden Jauche von 28 Theilen Ammoniak in 7 Tagen 25 verloren. — Die für den Praktiker wichtigste Frage ist: ob die Ausgabe für das Gypsen des Düngers sich durch dessen größeren Werth bezahlt macht oder andere hinreichend lohnende Erfolge daraus hervorgehen? Eine einfache Berechnung der durch die verwendete Gypsmenge möglichen Bindung von Ammoniak nach dem Ansatze, daß zu gegenseitiger Zersetzung von kohlensaurem Ammonium und Gyps auf 14 Gewichtstheile in jenem enthaltenen Stickstoffs 86 Gyps kommen, kann keine Antwort auf die Frage geben, da hier die zur vollständigen Verwerthung des Gypses in jenem Sinne erforderlichen Bedingungen, wie sie bei dem Mischen der beiderlei Salze in nur wässeriger Lösung obwalten, fehlen, und nicht einmal ein einigermaßen sicherer Anhalt zu Voraussetzungen über das Verhältniß der in dem Dünger vorhandenen resp. in den verschiedenen Zersetzungsstadien desselben sich bildenden Menge von kohlensaurem Ammonium zu seiner Gesammtmenge an Stickstoff gegeben ist. Wir sind daher ganz und gar auf comparative Versuche über die Leistungen gegypsten Düngers gegen ungegypsten angewiesen. Es sind dergleichen auch vielfach und unter möglichster Berücksichtigung aller einschlagenden Umstände veranstaltet worden; je öfter und vielseitiger aber diese Versuche wiederholt wurden, um so unsicherer erschienen die Erfolge, und viele Landleute, welche Jahre lang von den Wirkungen des Gypses auf den Dünger, schon wegen der erzielten Reinigung der Luft in den Ställen von den gesundheitsschädlichen ammoniakalischen Dämpfen und wegen der fast immer constatirten langsameren Zersetzung, Feuchterhaltung und Verhütung des als Zeichen einer fehlerhaften Zersetzung des Düngers angesehenen Schimmelns, befriedigt waren, kamen wieder davon ab, nachdem sie sich davon überzeugt zu haben glaubten, daß der eigentliche Werth des Düngers durch das Gypsen entweder überhaupt nicht nachweisbar vergrößert oder wenigstens der Aufwand an Kosten und Mühe nicht gedeckt werde. Aus den in der landwirthschaftlichen Literatur über diesen Gegenstand bekannt gewordenen Versuchen ist es ebenso wie aus zuverlässigen mündlichen Mittheilungen erfahrener Landwirthe schwer, sich eine feste Ansicht zu bilden. Von manchen dieser Versuche läßt sich der Grund errathen, warum sie resultatlos blieben: man hatte z. B. den Fehler begangen, mit dem Mist von Rindvieh anstatt von Pferden oder Schafen zu experimentiren, oder es wurden zur Vergleichung des Düngungseffectes gleiche Fuder des gegypsten und nicht gegypsten Mistes verwendet, obschon anzunehmen ist, daß durch den Gyps, wegen der verzögernden Wirkung, welche er auf den Verwesungsproceß ausübt, von ursprünglich gleichen Düngermengen eine größere Fuderzahl verursacht wird; oder die Bodenverhältnisse und die Früchte, zu denen gedüngt war, waren nicht geeignet zum Hervortreten der Wirkung eines in der aufgebrachten Düngermenge vertretenen größern Stickstoffgehaltes.

Die zur Einstreu in den Ställen erforderliche Gypsmenge ist von verschiedenen Umständen, namentlich von der Art der Fütterung, ob diese eine mehr trockne oder nasse ist, ferner von der Reichlichkeit des Streu-

strohs, von der trocknen oder feuchten Lage des Stalles, seiner Größe, der Temperatur, Jahreszeit ꝛc. abhängig: je mehr alle diese Bedingungen auf trockne Beschaffenheit des Mistes, Einwirkung der atmosphärischen Luft und schnelle Zersetzung hinwirken, um so mehr Gyps muß verwendet werden. Im Pferdestall rechnet man durchschnittlich für jedes Pferd täglich $^1/_4$ bis $^3/_4$ Pfund, im Schafstall auf je 100 Schafe 2 bis 8 Pfund. Um diese kleinen Portionen über den Boden des Stalles gleichmäßig vertheilen zu können, empfiehlt sich die vorherige Mengung derselben mit einer hinreichenden Menge von Sand oder wenigstens sandiger Erde. In Rindviehställen wird überhaupt nur dann das Gypsen von Bedeutung sein können, wenn es sich durch Entwickelung ammoniakalischer Dämpfe (nicht zu verwechseln mit dem anderweitigen Mistgeruche!) motivirt; dieser Fall tritt u. a. ein in der heißen Jahreszeit, bei trocknem kräftigem Futter und wo die Einrichtungen getroffen sind, den Mist unter dem Vieh längere Zeit liegen zu lassen, nur ausnahmsweise auch bei der meist üblichen wöchentlich mindestens zweimaligen Entfernung desselben aus dem Stalle. Das Gypsen des Mistes auf der Düngerstätte geschieht zweckmäßig nach dem jedesmaligen Ausbringen desselben; man rechnet dazu auf je 100 Pfund frischen Mistes 2 bis $2^1/_2$ Pfund Gyps. Dasselbe, nach Umständen auch ein größeres Quantum, kommt bei der Bereitung von Düngergemischen aus stickstoffreichen organischen Massen zur Anwendung und zwar so, daß man diese damit durchschichtet, auch wohl beim Umstechen derselben das Einstreuen von Gyps wiederholt. Um das Ammoniak in der Jauche zu binden, ist auf 100 Pfund derselben ein Zusatz von 1 bis 2 Pfund Gyps ausreichend. Hierbei ist aber zu beachten, daß bei der unter Abschluß der Luft vor sich gehenden Fäulniß organischer Gemische, in welchen durch Gyps das Ammoniak zu schwefelsaurem Salze geworden war, der Zweck dieser Bindung vereitelt werden kann, indem es zu Schwefelammonium wird. In solchen Fällen motivirt sich mehr die Benutzung von Eisenvitriol, welches auch zur Desinficirung von menschlichen Entleerungen, Cloaken und anderen stinkenden Fäulnißgemischen ein weit wirksameres Mittel ist, als der zu solchen Zwecken gleichfalls viel empfohlene aber Ungenügendes leistende Gyps.

Das vielseitige landwirthschaftliche Interesse, welches der Gyps darbietet, lenkt unsere Aufmerksamkeit zugleich auf verschiedene ihn beigemengt enthaltende oder das Material zu seiner Bildung einschließende Stoffgemische, bei welchen, wenn sie als Düngungsmittel dienen, seine Mitwirkung nicht unbeachtet und unveranschlagt bleiben darf. Dahin gehören z. B. die Kalksuperphosphate, sofern zu ihrer Darstellung Schwefelsäure als Aufschließungsmittel des ursprünglich unlöslichen basisch phosphorsauren Calciums benutzt war, ebenso der mit Schwefelsäure versetzte Guano und mancherlei zuweilen umsonst oder sehr wohlfeil zu habende Abfälle chemischer Fabrikationen; ferner Schwefelkies und die denselben enthaltenden Erdgemische, wenn sie in kalkhaltigen Boden kommen; endlich und ganz besonders beachtenswerth die sehr gewöhnlich

durch Gypsgehalt ausgezeichneten torfigen oder Moder-Erden und deren Aschen.

§. 272. Verbindungen von schwefelsaurem Calcium mit schwefelsauren Alkalien kommen theils als Mineralien vor, theils lassen sie sich durch Zusammenschmelzen der Bestandtheile in dem entsprechenden Verhältniß und auch auf nassem Wege künstlich darstellen. Aus einer heißen hinreichend concentrirten Lösung von schwefelsaurem Kalium, welche zugleich Gyps gelöst enthält, setzen sich beim Erkalten blättrige Krystalle des in Wasser wenig, in schwacher Salzsäure leicht löslichen schwefelsauren Calcium-Kaliums ab, dessen Zusammensetzung die Formel $(SO_4)_2\ Ca\ K_2 + H_2\ O$ ausdrückt. Die entsprechende Natriumverbindung kommt unter dem Namen Glauberit in monoklinen Krystallen in der Natur vor.

§. 273. Phosphorsaures Calcium. Ueber das Vorkommen desselben in der Natur ist das Wichtigste schon bei der Phosphorsäure mitgetheilt, und wird dies hier nach einzelnen Beziehungen nur noch weiter zu ergänzen sein. Wenn von dem Vorkommen von Phosphorsäure in Gebirgsarten, überhaupt in fossilen Gebilden die Rede ist, so denkt man gewöhnlich an phosphorsaures Calcium, da in der That die in relativ größten Mengen und am häufigsten auftretenden Phosphorsäureverbindungen das neutrale Calciumsalz, $(PO_4)_2\ Ca_3$, enthalten; indessen abgesehen von dem Wawellit (phosphorsaurem Aluminium), Vivianit (phosphorsaurem Eisenoxyd-oxydul) und anderen nicht gerade seltenen Phosphorsäure-Mineralien, ist es fraglich, ob wir berechtigt sind, für die in den verbreitetsten Gebirgs- und Bodenarten sparsam auftretenden Phosphorsäuremengen die Verbindungsform des phosphorsauren Calciums anzunehmen, oder ob nicht vielmehr in feuchten Erdgemischen, namentlich im gewöhnlichen Ackerboden, der größere Theil der Phosphorsäure an Eisen und Thonerde gebunden sei, und aus diesen Verbindungen erst durch die der Pflanzenernährung günstigen chemischen Vorgänge, etwa durch Einwirkung von kohlensaurem Calcium, welches in kohlensäurehaltigem Wasser gelöst ist, auf die Eisenverbindung oder durch die Bildung löslichen kieselsauren Calciums und dessen Einwirkung auf phosphorsaures Aluminium, erlöst und in die Calciumverbindung übergeführt werde. Es ist dies wiederum eins von den agriculturchemischen Kapiteln, welche uns auf unsere Unkenntniß der nächstliegenden und scheinbar einfachsten Verhältnisse hinweisen. Nur da, wo in Erdgemischen kohlensaures Calcium vorherrscht, z. B. in Kalkgebirgen und Mergelarten, darf wohl die bei der Analyse gefundene Phosphorsäure als neutrales phosphorsaures Calcium in Rechnung gebracht werden. Bei der Vergleichung der Kalksteingebirge nach ihrem Gehalte an phosphorsaurem Calcium giebt es gewisse allgemeine Verschiedenheiten: so sind z. B. die oberen Schichten der weißen Kreide in der Kreideformation ärmer an phosphorsaurem Calcium als die älteren tiefer liegenden, unter denen Ablagerungen mit einem bis über 10 Procent gehenden Gehalte an Phosphorsäure vorkommen; auch in vielen Mergeln ist phosphorsaures Calcium enthalten, und wenn auch dieser Gehalt nur Bruchtheile von Procenten beträgt, so

wird dadurch der Werth und die Wirksamkeit eines Mergels bedeutend erhöht.

Unter den Organismen ist es im Ganzen mehr die Thierwelt als das Pflanzenreich, worin die durch die Nahrung aufgenommene Phosphorsäure sich als phosphorsaures Calcium wiederfindet. Ablagerungen von phosphorsaurem Calcium in den Pflanzen kommen verhältnißmäßig nur sparsam vor; so fand man z. B. in dem Medullargewebe der auf den Inseln des ostindischen Archipels wachsenden Tectonia grandis Krystallnadeln von der Zusammensetzung $PO_4\,HCa + 2\,H_2\,O$. In den phosphorsäurereichen Pflanzenorganen ist das Verhältniß des Kalkes zu den übrigen basischen Oxyden ein solches, daß der aus der Zusammensetzung der überwiegend aus phosphorsauren Salzen bestehenden Asche berechnete Gehalt an phosphorsaurem Kalium, nächstdem phosphorsaurem Magnesium, meistens größer ist als an phosphorsaurem Calcium: in den Samen der Getreidearten kommen durchschnittlich auf 15 bis 30 Theile Kali und 8 bis 12 Magnesia nur 3 Theile Kalk, in den Samen der Hülsenfrüchte auf 35 bis 40 Kali und 8 bis 9 Magnesia 5 bis 6 Th. Kalk, in den Samen der Cruciferen auf 25 Kali 12 Magnesia und 14 Kalk; in Pflanzenaschen, welche neben phosphorsauren Salzen auch mehr oder minder große Mengen kohlensaurer Salze enthalten, läßt es sich nicht beurtheilen, wie vor der Einäscherung die einzelnen Basen auf die vorhanden gewesene Säure vertheilt waren, ob also und wie viel Kalk der Asche an eine entsprechende Menge der vorhandenen Phosphorsäure gebunden war.

Das Vorkommen des phosphorsauren Calciums im Thierkörper ist besonders reichlich vertreten durch das Skelet der Wirbelthiere, von dessen Zusammensetzung schon beim Phosphor und der Phosphorsäure, zum Theil auch, sofern es sich um das Verhältniß des phosphorsauren Calciums zum kohlensauren Calcium handelt, bei letzterem das Wichtigste gesagt ist. Es genüge daher hier zu wiederholen, daß der Gehalt der Knochen eines erwachsenen Säugethieres an phosphorsaurem Calcium durchschnittlich gegen 60 Procent, derjenige der Zähne durchschnittlich 67, des Zahnschmelzes bis gegen 90 Procent beträgt; bei den Vögeln ist er in den festen Theilen des Knochengerüstes mindestens ebenso groß als bei den Säugethieren; die Knochen der Reptilien sind im Allgemeinen etwas ärmer an Knochenerde als diejenigen der beiden obern Wirbelthierklassen; dasselbe gilt von den Knochen der Fische, hier zeigen sich aber bei verschiedenen Theilen des Skelets und zwischen den beiden großen Abtheilungen der Fische, auch innerhalb jeder Abtheilung unter den verschiedenen Gattungen Unterschiede von 40 bis über 65 Procent. Von dem Knochengerüste der Fische rührt der über 12 Proc. betragende Phosphorsäuregehalt des aus Fischresten dargestellten sogenannten Fischguanos her. Bei den Fischen schließen sich im Gehalte an phosphorsaurem Calcium an die Knochen die Schuppen an; derselbe beträgt hier durchschnittlich zwischen 35 und 45 Procent. Wie sehr bei der Ablagerung erdiger Substanz im Thierkörper immer das phosphorsaure Calcium das Hauptmaterial ist, sehen wir in den pathologisch

offificirenden Geweben; ferner verdient bemerkt zu werden, daß die organiſche Subſtanz, in welche ſich die Knochenerde einlagert, mit derjenigen der Knochen übereinſtimmt; auch da, wo ſie es urſprünglich nicht war, erleidet ſie mit dem Eintritt der Offification eine dahin gehende Veränderung. Die meiſten übrigen thieriſchen Gewebe, mit Ausnahme etwa des elaſtiſchen Gewebes, wenn ſie auch nicht der Herd der Ablagerung einer bemerklichen Menge von phosphorſaurem Calcium ſind, enthalten wenigſtens ſo viel davon, daß daſſelbe in der Aſche leicht nachgewieſen werden kann. Auch die in den thieriſchen Ernährungsflüſſigkeiten enthaltenen Albuminate ſcheinen etwas phosphorſaures Calcium entweder als weſentlichen oder als conſtant auftretenden accidentellen Beſtandtheil zu enthalten. Zum Verſtändniß des Urſprungs der in den Organen ſich ablagernden Knochenerde iſt es intereſſant, die mineraliſchen Beſtandtheile der Milch und des Eigelbs in dieſer Beziehung zu beachten: in jener beſteht beinahe die Hälfte der Aſche aus phosphorſaurem Calcium, der Procentgehalt der ganzen Milch daran iſt 0,25 bis 0,29; die Aſche des Eigelbes enthält über 20 Procent, wozu noch bei der Entwickelung des Embryos im Vogelei die Verwendung des Kalks der Eiſchale und des Phosphors in dem phosphorhaltigen Fette des Dotters kommt. Unter den pathologiſchen Gebilden des Thierkörpers ſind außer den ſchon erwähnten Offificationen gewiſſe Inkruſtationen und Concretionen (Harnſteine) durch Gehalt an phosphorſaurem Calcium ausgezeichnet. Ob in dem Harn der Fleiſchfreſſer und Omnivoren das phosphorſaure Calcium nur den Beſtandtheilen nach oder als eine Löſung von $(PO_4\ H_2)^2\ Ca$ enthalten ſei, iſt ſchwer zu entſcheiden; aus geſundem Harn ſetzt ſich nach dem Vermiſchen mit etwas Chlorcalcium, beſonders wenn er etwas eingedampft war, ein kryſtalliniſches Salz von der Zuſammenſetzung $PO_4\ HCa$ ab. Der Harn der Pflanzenfreſſer enthält überhaupt keine Phosphorſäure, die Ausſcheidung der nicht aſſimilirten oder aus dem Stoffumſatze verbrauchten geſchieht hier durch die Fäces, und deren Zuſammenſetzung iſt eine ſolche, daß wenigſtens ein Theil der darin enthaltenen Phosphorſäure als Calciumſalz angenommen werden muß. Bei den Fleiſchfreſſern, welche mit dem Fleiſche zugleich Knochen verzehren, findet man die Fäces oft zum großen Theile aus Knochenerde beſtehend; dies hat auch Anwendung auf die urweltlichen Thiere, deren foſſile, an einzelnen Orten maſſenhaft aufgefundene Fäcesreſte (Koprolithen) wegen ihres Gehaltes an phosphorſaurem Calcium als Düngungsmaterial dienen.

§. 274. Von den einzelnen Verbindungsformen des phosphorſauren Calciums ſind die wichtigſten folgende:

Neutrales phosphorſaures Calcium, $(PO_4)_2\ Ca_3$, dreibaſiſch phosphorſaurer oder gewöhnlicher phosphorſaurer Kalk genannt, enthält in 100 Theilen 45,8 Phosphorſäure und 54,2 Kalkerde. Das Vorkommen der Phosphorſäure in der Natur iſt durch dieſes Salz mehr als durch jede andere phosphorſaure Verbindung repräſentirt; als reine Verbindung tritt es aber nirgends auf, ſondern entweder nur im Gemenge (wenn auch zuweilen weit prävalirend) mit kohlenſaurem Calcium,

phosphorsaurem Magnesium und anderen Substanzen, oder in chemischer Verbindung mit Chlor- resp. Fluorcalcium. Letztere Verbindung ist der Apatit in seinen verschiedenen Abänderungen; in Bezug auf die Zusammensetzung heißt derselbe nach dem Gehalte an Chlorcalcium oder Fluorcalcium Chlorapatit, resp. Fluorapatit, $3\,[(PO_4)_2\,Ca_3] + Ca\,Fl_2$ oder $Ca\,Cl_2$, auch wohl Ca Fl Cl. Der Aggregation nach unterscheidet man die spathig krystallinischen Abänderungen als Apatitspath, die fasrig-strahligen, nierenförmigen und traubigen als fasrigen Apatit oder Phosphorit, die erdigen als erdigen Phosphorit. Die große landwirthschaftliche Bedeutung, welche der Apatit erlangt hat, seitdem man die Phosphorsäure als einen der wichtigsten Pflanzennahrungsstoffe würdigt, mußte nothwendig die Aufmerksamkeit auf das Vorkommen des Apatits und besonders auf Lagerstätten, von welchen er in größeren Mengen bezogen werden kann, hinlenken. Er findet sich eingewachsen in vielen Graniten, in Hornblendegestein, Gneiß, Glimmerschiefer, Talkschiefer, Chloritschiefer, körnigem Kalk, auch in Basalten und anderen vulkanischen Gesteinen, ferner in Drusenräumen und auf Erzgängen; zu den wegen des reichlichen Auftretens berühmt gewordenen Fundorten von Phosphorit gehört eine mächtige Gangausfüllung im Thonschiefer zu Logrosan bei Estremadura in Spanien; auch ist unter den durch massenhaftes Auftreten ausgezeichneten Fossilien dieser Art der im verwitterten Dolerit bei Hanau lagerartig vorkommende Osteolith zu nennen, 36,88 Proc. Phosphorsäure und 49,44 Kalkerde enthaltend und wahrscheinlich von durch Verwitterung verändertem Apatit herrührend. Der Apatit krystallisirt in farblosen oder durch verunreinigende Beimengungen verschiedentlich gefärbten regelmäßigen sechsseitigen Säulen des drei- und einaxigen Systems; die Krystalle sind meistens kurz bis tafelartig, die Textur blättrig oder fasrig, das spec. Gewicht = 3,17 bis 3,25.

In neuerer Zeit sind verschiedene andere durch ihren reichen Gehalt an phosphorsaurem Calcium ausgezeichnete Naturerzeugnisse der landwirthschaftlichen Benutzung als Handelswaare aufgeschlossen. Dahin gehören außer dem früher schon erwähnten Mejillonesguano der Baker-, Howland- und Jarvis-Guano von den gleichnamigen Koralleninseln des stillen Oceanes; diese Inseln liegen in der Nähe des Aequators zwischen 155° und 180° westlicher Länge von Greenwich, sind fast ohne Trinkwasser, ohne Vegetation und der Versammlungsort unzähliger von Fischen lebender Vögel, deren angehäufte Excremente und todte Körper ausgedehnte Ablagerungen bilden. Von dem peruanischen Guano unterscheidet sich die Masse dieser Guanosorten ebenso wie diejenige des südafrikanischen Guano's von Ichabon durch wenig organische Substanz, Stickstoff und Kali, ist aber dafür um so mehr ausgezeichnet durch die darin enthaltenen ungefähr 80 Procent phosphorsaures Calcium, woneben noch einige Procent Gyps vorzukommen pflegen. — Eine andere durch den Handel uns zugeführte Masse ähnlicher Zusammensetzung ist der Sombrerit oder Sombrerophosphorit von der westindischen Insel Sombrero; derselbe existirt in zwei verschiedenen Arten, von denen die eine oolithartige Struktur und verschiedene Färbung besitzt und außer

phosphorsaurem Calcium noch Kieselerde, Phosphate von Magnesia, Eisenoxyd, Thonerde ꝛc. enthält, die andere ist von mehr derber Struktur und weißlicher Färbung und besteht neben etwas kohlensaurem und schwefelsaurem Calcium hauptsächlich aus neutralem phosphorsaurem Calcium.

Zur künstlichen Darstellung von neutralem phosphorsaurem Calcium fällt man eine Lösung von Chlorcalcium mit phosphorsaurem Natrium, oder man setzt eine mit überschüssigem Ammoniak versetzte Lösung von gewöhnlichem phosphorsaurem Natrium langsam zu einer Chlorcalciumlösung, so daß letztere im Ueberschuß bleibt. Neutrales phosphorsaures Calcium ist ferner der Hauptbestandtheil des durch Uebersättigen einer Auflösung von Knochenerde in Salzsäure mit Ammoniak erhaltenen Niederschlages. Diese Niederschläge sind ähnlich gefälltem Thonerdehydrat durchscheinend flockig gelatinös; nach dem Auswaschen getrocknet backen sie zu einer weißlichen, bröckligen, amorphen Masse ein, welche lufttrocken 5 bis 6 Moleküle, bei 100° getrocknet 1 Mol. Wasser zurückhält; bei sehr hohen Hitzegraden schmilzt sie und hat nach dem Erstarren ein porzellanartiges Ansehen. In Glasflüssen löst sie sich auf und giebt dem Glase, indem sie beim Erstarren sich in fein vertheiltem Zustande darin abscheidet, das bekannte Milchglasansehen. Krystallisirt erhält man die Verbindung, wenn man pyrophosphorsaures Calcium, $P_2 O_7 Ca_2$, mit Wasser auf 280° erhitzt; indem das Salz hierbei in freie Phosphorsäure und neutrales phosphorsaures Calcium zerfällt, scheidet sich letzteres krystallinisch und zwar in rectangulären Tafeln ab.

Von größtem Interesse für uns ist die genauere Kenntniß von den Löslichkeitsverhältnissen des neutralen phosphorsauren Calciums. In Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen und ähnlichen Flüssigkeiten ist es völlig unlöslich. In reinem Wasser erscheint es bei oberflächlicher Betrachtung gleichfalls unlöslich, ist es aber nicht im strengen Sinne des Wortes; es zeigt sich dabei eine große Verschiedenheit je nach den Aggregatformen des Salzes und der vorausgegangenen Behandlung, welche es erfuhr, dann aber auch nach der Gegenwart von Kohlensäure, Alkalisalzen und gewissen organischen Stoffen. Nach **Völker** lösen 10000 Theile Wasser 9,79 Th. frisch gefälltes neutrales phosphorsaures Calcium, von geglühtem aber nur 0,31 Th.; Apatit ist selbst in kohlensäurehaltigem Wasser noch viel weniger löslich: pulverisirt und mit dem Wasser geschüttelt braucht er mindestens die 100000fache Gewichtsmenge zur Lösung. **Liebig** ermittelte die Löslichkeit des durch Fällung dargestellten und nicht geglühten neutralen phosphorsauren Calciums in kohlensäurehaltigem Wasser dahin, daß 1 Liter des letzteren 0,663 Gr. löst, beim Kochen aber 0,5 Gr. des gelösten Salzes sich wieder abscheiden, also nur 0,163 Gr. gelöst bleiben (vgl. übrigens §. 141). **Lassaigne** löste mit 1 Liter Wasser, welches etwas mehr als das gleiche Volumen Kohlensäure enthielt, 0,166 Gr. phosphorsaures Calcium aus frischen Knochen, und nur 0,06 Gr. aus solchen Knochen, welche 20 Jahre in der Erde gelegen hatten; 1 Liter Wasser, welchem $^1/_{10}$ seines Gewichts Chlornatrium zugesetzt war, löste 0,933 Gr. Knochenerde. Aehnlich wie Kochsalz steigern auch andere Alkali-, namentlich Ammoniumsalze, die Löslichkeit des

neutralen phosphorsauren Calciums in Wasser um ein Bemerkliches. Für die Erörterung der Frage, ob und in wie weit es nöthig sei, das Knochenmehl und andere Düngungsmittel, welche die Phosphorsäure in der Verbindungsform der Knochenerde enthalten, mit besondern Mitteln zur Aufschließung der Phosphorsäure zu behandeln, ist es wichtig zu wissen, daß bei der Fäulniß der organischen Substanz der Knochen sich Produkte bilden, welche die Löslichkeit des phosphorsauren Calciums erhöhen; man kann sich hiervon überzeugen, wenn man die Phosphorsäuremengen in den Wasserauszügen aus dem in Fäulniß begriffenen Knochenmehl mit denjenigen aus ungefaultem vergleicht: jene wird man stets größer finden. Daß der Grad der Löslichkeit des phosphorsauren Calciums der gehörig zerkleinerten und im Boden zur Fäulniß disponirten Knochen für die Pflanzenernährung ausreicht, und daher anderweitige die Aufschließung ergänzende Vorbereitungen des Knochenmehls zur Düngung unnöthig sind, lehrt die Erfahrung an den Wirkungen dieser Düngung, es handelt sich also nur darum, bei der Knochenmehlbereitung den gehörigen Zerkleinerungsgrad zu bewirken, welcher eine so wesentliche Bedingung des im Boden hinreichend schnell eintretenden Fäulnißprocesses ist, wozu allerdings noch entweder die gleichmäßige Vertheilung des Knochenmehls in der Ackerkrume oder die Application desselben an den Stellen, wo die Hauptmasse der Wurzeln sich ausbreitet und die durch die Bodenbeschaffenheit gegebenen Bedingungen der Fäulniß hinzukommen müssen. Da das geglühte phosphorsaure Calcium schon an und für sich viel weniger löslich ist als das frisch gefällte oder dasjenige, wie es sich in den Knochen befindet, so ist leicht begreiflich, daß von der Phosphorsäure gebrannter Knochen, selbst wenn sie feingemahlen in den Boden kommen, entweder gar keine deutlich hervortretende oder höchstens eine sehr verlangsamte, also den Düngungszwecken nicht entsprechende Wirkung hervorgebracht wird; es ist hiernach u. a. auch der relativ sehr verminderte Düngungswerth der Phosphorsäure in der Knochenkohle der Zuckersiedereiabfälle zu beurtheilen.

Das sicherste Mittel, die Phosphorsäure des neutralen phosphorsauren Calciums im Phosphorit, Osteolith, den Guanosorten und ähnlichen Substanzen zu schnellerem und höherem Düngungseffekte zu bringen, ist die Behandlung dieser Stoffe mit derjenigen Menge einer starken Säure, welche dem neutralen phosphorsauren Calcium so viel Kalk entzieht, daß aus dieser unlöslichen Verbindung das lösliche zweifachsaure Salz wird (Superphosphat). Ist neben dem phosphorsauren Calcium kohlensaures vorhanden, so wird die Menge der Säure entsprechend größer sein müssen. Unter den für diesen Zweck in Frage kommenden Säuren empfiehlt sich schon durch ihren unter den meisten Umständen niedrigsten Preis bei gleicher chemischer Wirkung die Schwefelsäure. Die vortheilhafteste Bereitung der Superphosphate knüpft sich an die Bedingung der Verwendung der rohen Kammersäure aus Schwefelsäurefabriken und erfordert Manipulationen, welche in einer Fabrikeinrichtung relativ leicht ausführbar sind, während sie bei aller Einfachheit dem Landmann kaum ausführbar erscheinen; aber auch wenn er die

nöthigen Einrichtungen und die gehörige technische Kenntniß davon hätte, würde sich ihm doch immer der Ankauf der Superphosphate zu dem im Handel für eine bestimmte Menge Phosphorsäure normirenden Preise am vortheilhaftesten herausstellen. Da die durch die Wirkung der Schwefelsäure löslich gemachte Phosphorsäure von dem gebildeten Gyps nicht getrennt wird, so sind die Hauptbestandtheile der Superphosphate zweifach-saures phosphorsaures Calcium und Gyps. Darf man nun auch voraussetzen, daß das in den Boden gebrachte lösliche Calciumsalz durch Einwirkung des kohlensauren Calciums, welchem es hier begegnet, wieder in unlösliches einfach-saures oder selbst neutrales Salz umgewandelt wird, ehe es in die Pflanzen übergeht, so sind doch diese Salze mit dem veränderten Molekularzustande ungleich löslicher, den besonderen Einwirkungen der Bodenflüssigkeit und der Auffaugung durch die Pflanzenwurzeln in wesentlich gesteigertem Grade zugänglich geworden.

Die zur Aufschließung des neutralen phosphorsauren Calciums nöthige Menge von Schwefelsäure berechnet sich darnach, daß dasselbe löslich wird, wenn es etwa die Hälfte bis zwei Drittel seines Kalkes an die Schwefelsäure abgegeben hat; hieraus ergiebt sich zugleich die Menge von Gyps, welche sich daneben bildet. Steigert man die Menge der Schwefelsäure bis auf ein dem ganzen in dem Kalkphosphate enthaltenen Kalke gleiches Aequivalent, so wird die Phosphorsäure gänzlich vom Kalk getrennt und es bleibt in der gebildeten Lösung derselben nur eine gewisse Menge Gyps gelöst. Bemerkt zu werden verdient noch, daß geglühtes phosphorsaures Calcium von Schwefelsäure schwerer gelöst wird als ungeglühtes. — Von Salzsäure und Salpetersäure sind zur Auflösung des neutralen phosphorsauren Calciums diejenigen Mengen erforderlich, wodurch ihm zwei Drittel des Kalkes entzogen werden; da die so entstehenden Calciumsalze leicht löslich sind, das ganze Gemisch also zu einer klaren Flüssigkeit wird, so erscheint äußerlich die Wirkung jener Säuren mehr als der Vorgang einer eigentlichen Auflösung, und diese erfolgt zugleich leicht und schnell. A. Crum bestimmte vergleichend die Mengen verschiedener Säuren, welche zur Auflösung von (durch Fällung dargestelltem) neutralem phosphorsaurem Calcium erforderlich sind; er wandte die Säuren so verdünnt an, daß auf je 1 Mol. derselben 1000 Mol. Wasser kamen; zur Bestimmung des von diesen verdünnten Säuren bei 37° gelösten phosphorsauren Calciums wurde eine gewogene Menge desselben mit einer gleichfalls gewogenen Menge der Säure 2 Stunden lang in Berührung gelassen und darin umbewegt; der ungelöst gebliebene Theil wurde dann filtrirt, geglüht und gewogen; er zeigte sich bei der damit vorgenommenen Prüfung unverändert; es ergab sich, daß zur Auflösung von 1 Mol. neutralen phosphorsauren Calciums von Salpetersäure, desgleichen Salzsäure 2 Mol. erforderlich sind, von Schwefelsäure jedoch, ebenso von Weinsäure, Aepfelsäure, Milchsäure und Essigsäure nur ungefähr $1^1/_2$ Mol. Den Umstand, daß die organischen Säuren mehr auflösen als die Salpetersäure und Salzsäure, glaubt Crum durch die Annahme, die dabei entstehenden Salze dieser Säuren

dienen selbst als Lösungsmittel für neutrales phosphorsaures Calcium, erklären zu dürfen.

§. 275. Einfach-saures phosphorsaures Calcium (früher zweibasisch phosphorsaurer Kalk genannt), $PO_4 HCa + 2 H_2 O$, ist Hauptbestandtheil des als Medicament früher geschätzten, in seinem Innern strahlig krystallinischen Belugensteins, d. i. einer Concretion in den erweichten Uretheren und der Cloake des Hausenfisches; kommt auch unter dem Namen Brushit in einigen Guanosorten vor. Von derselben Zusammensetzung ist der aus schwach saurer Lösung von Chlorcalcium durch gewöhnliches phosphorsaures Natrium gebildete Niederschlag; derselbe ist je nach dem Verdünnungsgrade der Lösung, aus welcher er sich bildete, und nach andern obwaltenden Bedingungen amorph und dann in schwachen Säuren leicht löslich, oder besteht aus kleinen Krystallnadeln, welche sich weniger leicht in Säuren lösen; die Umwandlung des amorph gefällten Salzes in die krystallinische Modification geschieht durch Zusatz von Essigsäure, welche, wenn der Niederschlag aus nur mäßig verdünnter Lösung erfolgt war, selbst bei nachheriger Verdünnung mit Wasser nur schwer lösend wirkt, während der gleich von vornherein von verdünnter Lösung gebildete Niederschlag bei Zusatz von Essigsäure leicht und schnell verschwindet. Ein ähnliches verschiedenes Verhalten zeigt die Essigsäure, wenn man eine Auflösung von Knochenerde in Salzsäure mit essigsaurem Alkali versetzt, bis keine freie Salzsäure, sondern nur Essigsäure darin ist: war die Lösung einigermaßen concentrirt und besonders erwärmt, so schlägt sich einfach-saures phosphorsaures Calcium fein krystallinisch nieder, war sie verdünnt, so bleibt sie beim Uebersättigen mit essigsaurem Alkali klar. Sind die Bedingungen derartig, daß die Krystallisation des Salzes langsam geschieht, so bilden sich nicht nadelförmige Krystalle, sondern feine Blättchen, welche unter dem Mikroskope als tafelförmige rhombische Prismen erscheinen. Bei 150° verliert das Salz sein Krystallwasser.

Das zweifach-saure phosphorsaure Calcium (saurer phosphorsaurer Kalk, einbasisch phosphorsaurer Kalk oder Kalksuperphosphat), $(PO_4 H_2)^2 Ca + H_2 O$. Dieses Salz ist in der durch eine entsprechende Menge Phosphorsäure oder einer andern Säure bereiteten Lösung des neutralen oder einfach-sauren phosphorsauren Calciums enthalten; beim Eindampfen der Lösung scheidet es sich in feinen Krystallblättchen aus. Es schmeckt und reagirt stark sauer; an der Luft wird es feucht und schmierig; in Wasser löst es sich leicht; versetzt man die wässerige Lösung mit Alkohol, so schlägt sich ein basischeres Salz nieder. Beim Erhitzen verliert es zuerst das Krystallwasser, dann bei Steigerung der Hitze (200°) zersetzt es sich in Wasser, pyrophosphorsaures Calcium und Metaphosphorsäure und schmilzt beim Glühen zu einem klaren in Wasser unlöslichen Glase, welches aus reinem metaphosphorsaurem Calcium besteht. In starker Glühhitze zersetzt es sich mit Kohle, wie es bei der Phosphorbereitung geschieht, so daß Kohlenoxyd, Phosphor und neutrales phosphorsaures Calcium entstehen.

§. 276. Kieselsaures Calcium, $Si O_3 Ca$, kommt wasserfrei

in der Natur unter dem Namen Tafelspath oder Wollastonit in weißen krystallinischen Massen vor, hat ein spec. Gewicht von 2,8 bis 2,9 und schmilzt in starker Hitze. Sowohl im ursprünglichen Zustande, wie nach vorausgegangener Erhitzung wird dieses Silicat durch wässerige Salzsäure leicht zersetzt unter Abscheidung von Kieselgallerte. Der durch amorphe Kieselerde in Kalkwasser sich bildende pulverförmige Körper hat eine dem Tafelspath ähnliche Zusammensetzung.

Außer diesem Kalksilicat giebt es noch mehrere andere, von denen einzelne zu den nicht selten vorkommenden und auch in gewöhnlichen Erdgemischen enthaltenen Mineralien gehören; besonders zahlreich sind aber sowohl in der Mineralwelt wie unter den kieselsäurehaltigen technischen Erzeugnissen solche kieselsaure Calciumverbindungen vertreten, welche neben dem Kalk noch Alkalien und andere Basen enthalten. Auch in freilich nur verdünnter wässeriger Lösung kann kieselsaures Calcium enthalten sein, und es ist nicht unwahrscheinlich, daß bei den Vorgängen im Erdboden sich häufig eine solche Verbindung auf die eine oder die andere Weise bilde, sei es nun bei der Verwitterung von Gesteinen entsprechender Zusammensetzung, oder durch Einwirkung amorpher Kieselerde auf kohlensaures Calcium; aus der Bildung solchen löslichen kieselsauren Calciums leitet P. Thénard die bereits bei Gelegenheit der Besprechung der Löslichkeitsverhältnisse des phosphorsauren Calciums erwähnte Umsetzung des phosphorsauren Aluminiums zu schwefelsaurem Calcium und kieselsaurem Aluminium her.

Verbindungen von Kieselsäure mit Calcium oder Kalium und Natrium bilden den Hauptbestandtheil der nicht bleihaltigen weißen Gläser.

Unter den Doppelsilicaten des kieselsauren Calciums mit Kalium resp. Natrium mögen noch genannt werden der Apophyllit und der Pektolith.

§. 277. Das unterchlorigsaure Calcium, $(Cl\,O)^2\,Ca$, ist nur im Gemenge mit Chlorcalcium bekannt; ein solches Gemenge ist der Chlorkalk, über dessen Natur und Bildungsweise schon bei der unterchlorigen Säure die nöthige Belehrung gegeben ist. Neben etwas ungebundenem Kalkhydrat enthält er gleiche Aequivalente beider Salze; seine Zusammensetzung können wir am besten durch die empirische Formel $Ca\,Cl_2\,O.\,H_2\,O$ ausdrücken. Da beim Behandeln mit Säuren auch das Chlor aus dem Chlorcalcium frei gemacht wird, so berechnet sich darnach der Gehalt des reinen Präparates an wirksamem Chlor zu 48,96 Procent.

Chlor wirkt nicht auf wasserfreien Kalk und auf kohlensaures Calcium, von Kalkhydrat aber und dessen wässerigen Gemischen wird es unter Wärmeentwickelung schnell absorbirt. Die Darstellung des Chlorkalkes ist, da derselbe eine sehr ausgedehnte technische Verwendung als Bleich- und Desinficirungsmittel findet, Gegenstand großen Fabrikbetriebes; sie geschieht einfach durch Einführung von gewaschenem Chlorgas, welches aus durch Wasserdampf erhitzten Gefäßen entwickelt wird, in Räume, worin das trockene Kalkhydrat auf geeigneten Unterlagen dünn ausgebreitet ist; dabei muß Erhitzung vermieden werden, da diese die Bildung

von chlorsaurem Calcium verursacht, weshalb anfangs die Chlorentwickelung gehörig gemäßigt wird. Ein Theil des Kalkes entgeht der Einwirkung des Chlors, bleibt daher dem fertigen Chlorkalk beigemischt und trägt zur besseren Haltbarkeit des Produktes, welches an einem kühlen Orte und unter Licht- und Luftabschluß aufzubewahren ist, bei; die Menge des wirksamen Chlors, welche nach obiger Berechnung fast 49 Procent ausmachen sollte, beträgt in dem guten käuflichen Fabrikate nur 25 bis 30 Procent. Die Bezeichnung des Gehaltes einer Chlorkalksorte an den bei der praktischen Verwendung in Betracht kommenden wirksamen Bestandtheilen geschieht entweder durch den Zahlenausdruck der Gewichtsprocente wirksamen Chlors oder nach dem Gay-Lussac'schen Vorschlage, so daß die Zahl der Liter dieses Chlors, für 0° und 760 Mm. Druck, angegeben wird, welche sich auf 1000 Gramm Chlorkalk berechnen. Unter den zur Prüfung der Güte eines Chlorkalks dienenden Mitteln ist das von Penot angegebene und von Mohr modificirte Verfahren am meisten zu empfehlen: dasselbe beruht auf der Bestimmung der Menge arseniger Säure, welche durch den Chlorkalk in alkalischer wässeriger Lösung zu Arsensäure umgewandelt wird, und soll hier nicht näher beschrieben werden.

Der Chlorkalk ist eine gewöhnlich schwach feuchte, weiße Masse von trockner Beschaffenheit und dem der unterchlorigen Säure eigenthümlichen Geruche. An der Luft wird er wegen seines Gehaltes an Chlorcalcium, welches bis zum Zerfließen Wasser aus der Luft anzieht, feucht; zugleich wirkt die atmosphärische Kohlensäure zersetzend auf das unterchlorigsaure Calcium: es bildet sich kohlensaures Calcium und die unterchlorige Säure wird frei, wobei ein Theil derselben sich sogleich in Chlor und Sauerstoff zersetzt, der Sauerstoff kann aber im status nascendi auf das Chlorcalcium wirken, so daß dessen Chlor gleichfalls frei wird, und so verwandelt sich unter fortgesetzter Verbreitung von Unterchlorigsäure- und etwas Chlorgas in der Luft allmälig der größte Theil des festen Rückstandes in kohlensaures Calcium. Alle starken Säuren wirken schnell zersetzend auf den Chlorkalk, wobei, je nach der Art und Menge der Säure, der Menge des mitwirkenden Wassers und andern begleitenden Umständen, die Beschaffenheit der Produkte verschieden sein kann, immer aber giebt sich die freigewordene unterchlorige Säure an den chemischen Wirkungen auf die von ihr in dem Gemische betroffenen Substanzen und sofern sie verdunstet, nach außen hin zu erkennen. Der Chlorkalk verwandelt sich beim Erhitzen unter Entwickelung von Sauerstoff, auch wohl zuweilen etwas Chlorgas, in ein Gemenge von Chlorcalcium und chlorsaurem Calcium. Durch Wasser läßt sich das Chlorcalcium und das unterchlorigsaure Calcium aus dem Chlorkalk ausziehen; bei Anwendung von 10 Theilen Wasser auf 1 Theil Chlorkalk geht die ganze wirksame Substanz nebst etwas Kalk in die Lösung über; das Filtrat ist eine wasserhelle Flüssigkeit von schwachem Geruch nach unterchloriger Säure und schrumpfendem Geschmack, reagirt alkalisch, ist von geringerer Beständigkeit als der trockene Chlorkalk; entwickelt selbst in verschlossenen Gefäßen und besonders bei Lufteinwirkung Sauerstoffgas, wobei ihre

bleichende Eigenschaft verloren geht; directes Sonnenlicht sowie Erhitzung bis zum Kochen beschleunigen sehr die Zersetzung, wobei gleichfalls Sauerstoff frei wird und chlorsaures Calcium sich bildet. Auf der Geneigtheit der in einer wässerigen Lösung von Chlorkalk enthaltenen unterchlorigen Säure, verschiedene Metallhydroxyde, namentlich diejenigen des Kupfers, Eisens, Kobalts und Nickels zu einer eigenthümlichen Art von Superoxyd zu oxydiren, und auf der Eigenschaft dieser Verbindungen, den aufgenommenen Sauerstoff beim Erhitzen des wässerigen Gemisches abzugeben, ihn aber aus noch nicht zersetzter unterchloriger Säure sofort wieder zu binden, beruht ein interessantes Verfahren der Entwickelung von Sauerstoff; man braucht nur in eine klare Chlorkalklösung ein solches Hydroxyd, am besten Kobalthydroxyd zu bringen oder einfach eine Kobaltoxydlösung der Chlorkalklösung beizumischen und die Flüssigkeit dann zu erhitzen.

Wegen der gewerblichen und sonstigen praktischen Verwendung des Chlorkalks darf auf das bei der unterchlorigen Säure Gesagte verwiesen werden. Wenn Chlorkalk von allen andern ähnlichen und ähnlich wirkenden Verbindungen als Fabrikat und Handelswaare überwiegend den Vorzug behauptet, so erklärt sich das aus der Wohlfeilheit des Kalkes, noch mehr aber aus der trocknen Beschaffenheit und den dadurch gegebenen günstigen Bedingungen für Aufbewahrung und Versendung, sowie aus der relativ großen Haltbarkeit.

Magnesium.

Zeichen: Mg, Atomgewicht = 24.

§. 278. Das Vorkommen von Magnesiumverbindungen in der Natur betreffend gilt im Allgemeinen dasselbe wie von den Calciumverbindungen, Talk, Chlorit, Speckstein, Serpentin, Hornblende, Augit und andere Silicatverbindungen des Magnesiums gehören zu den Mineralien, welche einen theils vorwaltenden, theils mehr untergeordneten, aber nie fehlenden Bestandtheil der weit verbreitetsten Gebirgsarten und der von diesen stammenden Trümmer- oder Verwitterungsgesteine ausmachen. Nächst ihnen ist das kohlensaure Magnesium sowohl für sich (Magnesit) als mit kohlensaurem Calcium vergesellschaftet (Dolomit), eines der Materialien, welche sich an der Zusammensetzung der festen Erdrinde reich betheiligen. Mehr in wässeriger Lösung als unter den festen Gebilden der Erdoberfläche vertreten sind Chlormagnesium und schwefelsaures Magnesium. Der Gehalt des Meerwassers an Magnesiumverbindungen (unter denen eine dem ganzen Bromgehalte entsprechende Menge Brommagnesium) kann für den großen Ocean zu ungefähr $^1/_2$ Procent vom Gewicht des Wassers angenommen werden, also etwas weniger als $^1/_5$ des Chlornatriums. Ebenso wie das Meerwasser enthalten auch die meisten Soolwässer Chlormagnesium, darunter manche so reichlich, daß dieses Salz einen vorwaltenden Bestandtheil der Mutter-

laugen ausmacht. Dieses Vorkommen erinnert an die schon beim Kochsalz erwähnten Begleiter des Chlornatriums im Staßfurter Abraumsalze, darunter die als besondere Mineralien unterschiedenen Magnesiumverbindungen; besonders den Karnallit $Mg\,Cl_2 + K\,Cl + 6\,H_2\,O$, den Tachhydrit $2\,(Mg\,Cl_2) + Ca\,Cl_2 + 12\,H_2\,O$ und den Kieserit $SO_4\,Mg + 3\,H_2\,O$.

In den Pflanzen erscheint die Gesammtmenge der Magnesia, wenn wir die Vertheilung derselben auf die verschiedenen Organe unberücksichtigt lassen, derjenigen des Kaliums und der Kalkerde nachstehend, und zwar in der Art, daß, während wir den Kaligehalt der Ernten von den verschiedenen landwirthschaftlichen Culturgewächsen auf die Hektare durchschnittlich zu 45 Kilogr. (bei Runkelrüben bis zu 150 Kilogr. steigend), den Kalkgehalt zu 15 (Getreide und andere Gräser) bis 45 (bei Klee bis 75 und darüber steigend) annehmen dürfen, der Gehalt der Ernten an Magnesia nur 6 bis 12 Kilogr. (beim Klee höchstens auf 27 steigend) auf die Hektare beträgt. Die Ungleichheit der Vertheilung dieser Magnesiaquantität auf die verschiedenen Organe einer und derselben Pflanze spricht sich am stärksten bei den Getreidearten aus: hier kommen in den Samen auf 100 Gewichtstheile durchschnittlich 0,2 Magnesia, im Stroh dagegen nur etwa die Hälfte, also 0,1 Gewichtstheil, und noch größer erscheint hier der Unterschied, wenn wir den Magnesiagehalt auf 100 Gewichtstheile der Asche von beiderlei Theilen des Getreides beziehen, da die Aschenprocente des Strohs 4,5, d. i. das mehr als $2^1/_2$fache von denen der Samen, ausmachen. Bei Erbsen, Bohnen und Wicken ist kein erheblicher Unterschied in dem Procentgehalte der Samen und des Strohs an Magnesia, er darf für beiderlei Theile dieser Gewächse zu durchschnittlich 0,25 angenommen werden. Die in 100 Theilen Wiesen- oder Kleeheu enthaltene Menge Magnesia beträgt 0,3 bis 0,4. — Ueber die Verbindungsformen, in denen die Magnesia an der Zusammensetzung der lebenden Pflanze sich betheiligt, fehlt es uns an jeder nähern Kenntniß und selbst an Material zu berechtigten Vermuthungen, außer soweit es sich auf die Samen als diejenigen Pflanzentheile bezieht, deren Asche vorwaltend aus phosphorsauren Verbindungen besteht; aber auch hier ist es ungewiß, ob das phosphorsaure Magnesium das einfach-saure oder das neutrale Salz ist; daß die Magnesia ein wesentlicher Bestandtheil der Samen und nicht durch Kalk oder andere basische Oxyde ersetzbar sei, glauben wir mit Gewißheit annehmen zu dürfen, einmal wegen ihres einem bestimmten Procentverhältniß in der Asche sich annähernden typischen Auftretens, und dann nach den allerdings bisher nur vereinzelt gebliebenen Beobachtungen darüber, daß wenn einer Pflanze alle übrigen Nahrungsstoffe zur Aufnahme dargeboten wurden und nur die Magnesia ausgeschlossen blieb, kein Fruchtansatz eintrat.

Im Thierkörper finden wir Magnesia an Kohlensäure, viel häufiger aber an Phosphorsäure gebunden. Kohlensaures Magnesium ist ein constanter Begleiter des kohlensauren Calciums in allen aus diesem prävalirend bestehenden Gebilden und Ablagerungen, demselben der Menge

nach immer weit nachstehend; es zeigt sich dies besonders bei verschiedenen Klassen der wirbellosen Thiere, in denen das kohlensaure Calcium so häufig und mannigfaltig als Material zur Bildung von Gehäusen und festen Stützpunkten für den Körper oder einzelne Organe desselben dient: so fand man z. B. in der rothen Koralle (Isis nobilis) 83,43 Procent kohlensaures Calcium und daneben 4,6 kohlensaures Magnesium, in dem sogenannten Os sepiae 59,35 kohlensaures Calcium und 20,67 kohlensaures Magnesium. Das den pflanzenfressenden Säugethieren durch die Nahrung zugeführte phosphorsaure Magnesium erleidet im Körper des Thieres eine Umsetzung, so daß ein Theil des Magnesiums als kohlensaures Salz in den Harn übergeht. — Das phosphorsaure Magnesium kommt ebenso wie das phosphorsaure Calcium theils als Gemengtheil fester Ablagerungen des Thierkörpers, theils in den thierischen Flüssigkeiten gelöst vor. Zur physiologischen Würdigung des Auftretens von phosphorsaurem Magnesium muß wohl unterschieden werden zwischen dem normalen Vorkommen desselben und den Fällen, wo Ammoniak mitwirkt, welches wegen der Unlöslichkeit des phosphorsauren Ammonium-Magnesiums die Abscheidung dieses Salzes auch unabhängig von dem normirenden Einflusse der Lebensvorgänge disponirt. Als normal läßt sich das Vorkommen des phosphorsauren Magnesiums, und zwar der neutralen Verbindung $(PO_4)^2 Mg_3$, ansehen in den Knochen, bei denen der Procentgehalt daran variirt von 1,3 bis über 6 (als Durchschnittszahl dürfte etwa 2 angenommen werden). Krystallinisch ausgeschieden und zwar in der Verbindungsform $PO_4 H Mg + 7 H_2 O$ hat man phosphorsaures Magnesium aus erkaltetem oder eingedampftem Harn von Kaninchen und Kälbern, außerdem aber mehrfach in pathologischen Produkten (Eiter, hydropischen und Cysten-Flüssigkeiten, cariösen und necrotischen Knochen ꝛc.) gefunden. — Das phosphorsaure Ammonium-Magnesium, $PO_4 Mg NH_4 + 6 H_2 O$, scheidet sich sehr gewöhnlich aus phosphorsäurehaltigem Harn ab, wenn derselbe, sei es nun vor oder nach der Entleerung, ammoniakalisch geworden ist; aus gleicher Ursache leitet sich das Vorkommen dieser Verbindung in Blasen- und Nierensteinen her; ebenso ist es leicht erklärlich, daß im Darmkanal der Herd ihrer Bildung sein könne und sie daher sowohl als krystallinischer Gemengtheil der Darmentleerungen als in Form von mehr oder minder großen steinigen Darmconcretionen nicht selten auftrete.

Die Darstellung des Magnesiummetalls ist besonders durch H. Sainte-Claire-Deville und Caron zu einem relativ leichten technischen Processe gemacht worden; derselbe beruht auf der Zersetzung von Chlormagnesium oder noch besser eines eisen- und schwefelsäurefreien Gemisches von Chlormagnesium mit Chlorkalium und Chlornatrium durch Natriummetall: 6 Th. trocknes Chlormagnesium werden mit 1 Theil reinem Flußspath und 1 Th. Chlornatrium-Chlorkalium (7 Th. Kochsalz und 9 Th. Chlorkalium) gemengt und in dies Gemisch schnell 1 Th. in kleine Stücke zerschnittenes Natrium gebracht; die Masse wird sofort in einen rothglühenden Tiegel gebracht, nach beendigter Reaction läßt man den Tiegel erkalten, bis er nicht mehr glüht, und rührt das in ihm

befindliche Gemisch mit einem Thonpfeifenstiel um, um die darin fein vertheilt enthaltenen Magnesiumkügelchen zu einer größern Kugel zu vereinigen. Das so erhaltene oft noch unreine Metall wird durch Schmelzen mit Chlormagnesium oder auch wohl durch Destillation gereinigt. Statt des Chlormagnesiums nimmt man jetzt in der Regel Karnallit, der aber frei von Kieserit sein muß.

Das Magnesium ist ein glänzendes, silberweißes Metall, welches bei gewöhnlicher Temperatur in trockner und säuredampffreier Luft sich völlig unverändert erhält; es läßt sich gut feilen und zu Draht ausziehen; das spec. Gewicht ist = 1,75, die spec. Wärme = 0,25; es schmilzt und verflüchtigt sich bei ungefähr derselben Temperatur wie das Zink. Wird es an der Luft bis zum Schmelzen erhitzt, so entzündet es sich und entwickelt indem es verbrennt ein höchst intensives Licht, welches, da es reich ist an den chemisch wirksamen Strahlen aus der violetten und ultravioletten Region des Spectrums, sich dazu eignet, Gegenstände hinreichend zu beleuchten, um von ihnen ein photographisches Bild zu bekommen; auch zeigen sich die Farben der Körper im Magnesiumlichte so deutlich ausgeprägt wie im Tageslichte, während das hellste Kerzen- Oel- und Gaslicht wegen seiner Armuth an blauen und violetten Strahlen die diesen und der nächstbenachbarten Region des Spectrums angehörigen Farben unvollkommen hervortreten läßt. An der Intensität des Magnesiumlichtes und an der Erscheinung des Verbrennens mit Flamme ist die Eigenschaft des Magnesiums, in starker Glühhitze flüchtig zu sein, und das entgegengesetzte Verhalten des bei der Verbrennungshitze nicht einmal schmelzenden Oxydes wesentlich betheiligt. Die Intensität des Magnesiumlichtes ist so groß, daß die Lichtstärke von einem brennenden Magnesiumdrahte von 0,597 Millimeter Dicke gleich derjenigen von 74 Stearinkerzen ist, deren 5 auf das Pfund gehen; zur Erzeugung dieses Lichtes werden pro Stunde 7,28 Gramm Magnesium verbraucht. In dem Vorwalten der chemisch wirkenden Strahlen des Magnesiumlichtes übertrifft das Magnesiumlicht selbst dasjenige der Sonnenstrahlen: während die Leuchtkraft der letzteren 524 mal so groß ist als die des brennenden Magnesiums, ist die chemische Wirkung nur die fünffache. Auch im Chlorgas verbrennt Magnesium, jedoch nicht mit so lebhaftem Glanze wie im Sauerstoff. Jod und Schwefel lassen sich über Magnesium abdestilliren ohne sich damit zu verbinden. Die in höheren Hitzegraden gesteigerte Affinität des Magnesiums zum Sauerstoff spricht sich darin aus, daß Kieselsäure und Borsäure leicht dadurch reducirt werden; auch auf Kohlensäure wirkt es zersetzend, so daß noch unter Glühhitze aus kohlensaurem Natrium durch Magnesium Kohle abgeschieden wird. Von reinem Wasser wird Magnesium wenig, von säurehaltigem aber lebhaft afficirt: es löst sich darin unter Wasserstoffentwickelung auf, indem das Magnesiumsalz der Säure entsteht; auch die meisten Salze bewirken in wässeriger Lösung eine mehr oder minder beschleunigte Oxydation resp. Chlorirung ꝛc. des Magnesiums; neutrales kohlensaures Alkali wirkt nur schwach darauf, von wässerigem zweifach kohlensaurem Alkali dagegen wird es unter Wasserstoffentwickelung gelöst, bis die Metalloberfläche

sich mit einer starken Kruste von krystallinischem, kohlensaurem Magnesium bedeckt hat. Fast alle Schwermetalle, selbst Eisen und Mangan aus den Oxydulsalzen, werden in neutraler Lösung durch Magnesium regulinisch gefällt, Thonerde als Oxyd. Besonders beachtenswerth ist das Verhalten des Magnesiums zum Stickstoff: es gehört zu den Metallen, welche bei Glühhitze freies Stickstoffgas binden; dabei bildet sich, ebenso wie bei dem Hinüberleiten von Ammoniakdampf über erhitztes Magnesium, eine in der Zusammensetzung dem Ammoniak vergleichbare Verbindung $Mg_3 N_2$. Dieses Stickstoffmagnesium ist gelblich gefärbt, pulverförmig, zersetzt sich mit Wasser leicht zu Magnesia und Ammoniak, entwickelt daher schon in feuchter Luft den Geruch nach Ammoniak.

Magnesiumoxyd, Mg O.

Magnesia, Bittererde, Talkerde, gebrannte Magnesia.

§. 279. Das in einem Dolomit des Monte Somma unfern Neapel vorkommende, in regulären Oktaëdern krystallisirende Mineral Periklas ist seinem Hauptbestandtheile nach Magnesia, welcher nur etwa 6 Proc. Eisenoxydul beigemischt sind. Künstliche Krystalle ähnlicher Art, nur frei von Eisenoxydul, erhielt Deville durch Hinüberleiten von trocknem Salzsäuregas über rothglühende amorphe Magnesia. Debray beobachtete die Abscheidung der Magnesia in krystallinischer Form, als ein Gemenge von schwefelsaurem Magnesium und schwefelsaurem Alkali stark und anhaltend geglüht war, wobei das erstere Salz seine Schwefelsäure verloren und die zurückbleibende Magnesia sich in dem unzersetzt geschmolzenen schwefelsauren Alkali gelöst hatte. Die auf gewöhnliche Weise, nämlich durch Glühen des kohlensauren Salzes dargestellte Magnesia ist ein amorphes weißes voluminöses Pulver von 3,2 spec. Gewicht, in stärksten durch das Knallgasgebläse erreichbaren Hitzegraden nur zusammensinternd, ebenso zeigt sich die Magnesia in den stärksten Hitzegraden nicht flüchtig. Die Schwerschmelzbarkeit überträgt die Magnesia auch auf Thon, womit sie gemengt ist, weshalb Tiegel, aus 2 Theilen Thon und 1 Theil Magnesia geformt, sich durch Feuerbeständigkeit auszeichnen. Mit Wasser in Berührung ist die Magnesia um so mehr zur Bildung des Hydroxyds $Mg(OH)^2$ geneigt, je weniger hohe Hitzegrade darauf gewirkt hatten, und die krystallinische Magnesia widersteht sogar hartnäckig der Einwirkung des Wassers; die durch schwaches Glühen des kohlensauren Salzes dargestellte Magnesia dagegen wird in Berührung mit Wasser augenblicklich zu Hydroxyd, wobei eine deutliche Wärmeentwickelung stattfindet. Auch die Neigung der Magnesia, unter Mitwirkung von Wasser schwache Säuren zu binden, steht im umgekehrten Verhältniß zu dem Hitzegrade, welcher auf sie gewirkt hatte, weshalb u. a. als Gegengift bei Arsenikvergiftungen, ebenso gegen Phosphor, die Magnesia um so wirksamer ist, je mehr sich die bei ihrer Darstellung angewandte Hitze nur eben auf den zur Zersetzung des kohlensauren

Salzes erforderlichen Temperaturgrad beschränkte. In den alkalischen Eigenschaften steht die Magnesia dem Kalke weit nach, dieselben sind aber groß genug, um ihn zu ersetzen oder zu unterstützen, wenn es sich um entsäuernde Wirkung im Boden oder um Hervorrufung derjenigen chemischen Actionen in Stoffgemischen handelt, welche durch freies oder mindestens kohlensaures Alkali disponirt worden. Nach dieser Seite hin nimmt die Magnesia in agronomischer Beziehung schon darum unser Interesse in Anspruch, weil sie das kohlensaure Calcium in Kalksteinen, woraus Aetzkalk gebrannt wird, und in Mergeln begleitet, auch die aus Stoffgemischen mit löslichen Magnesiumsalzen, z. B. aus Salzmutterlaugen durch Kalk gefällte Magnesia zu einem Gemengtheile von Düngstoffen werden kann, bei denen zur Frage kommt, welche Wirkungen wir von der Magnesia auf den Boden und die Gewächse zu erwarten haben.

Das Magnesiumhydroxyd (Magnesiahydrat), $Mg(OH)^2$, kommt als Mineral, Brucit genannt, auf schmalen Gängen oder Adern in einigen Serpentinen vor, und zwar als kleine Krystalle des hexagonalen Systems von 2,35 spec. Gewicht oder in derben weichen perlglänzenden Massen mit blättriger Struktur. Künstlich erhält man es, wie schon erwähnt, durch Befeuchten von Magnesia mit Wasser; der überschüssige nicht chemisch gebundene Theil des Wassers verflüchtigt sich in der Wärme des Wasserbades. Eine andere Art der Darstellung beruht auf der Fällung eines Magnesiumsalzes aus wässeriger Lösung durch überschüssiges Aetzkali und Auswaschung des voluminös flockigen Niederschlages, welcher auf solche Weise dargestellt nach dem Trocknen eine halbdurchscheinende, weiche, leicht zerdrückbare Masse ist, während das durch Befeuchten von Magnesia mit Wasser dargestellte Hydroxyd das Aggregatverhalten eines mehr pulverförmigen weißen Körpers zeigt. Die Fällung von Magnesiahydrat aus der Lösung eines Magnesiumsalzes kann auch durch andere starke Basen, namentlich durch Baryt, Strontian oder Kalk geschehen; versetzt man die Lösung mit Kalkmilch, so ist der Niederschlag ein Gemenge des gefällten Magnesiahydrats mit dem überschüssig angewandten Kalk; auch durch Quecksilberoxyd wird Magnesiumhydroxyd gefällt, wenn man dasselbe mit der wässerigen Lösung von Chlormagnesium digerirt. Ammoniak, selbst in großem Ueberschusse angewandt, fällt höchstens die Hälfte der in einer Lösung enthaltenen Magnesia, da durch die hierbei stattfindende gegenseitige Zersetzung ein Ammoniumsalz entsteht, dieses aber mit dem unzersetzt gebliebenen Theile des Magnesiumsalzes eine Doppelverbindung giebt, welche durch Ammoniak nicht weiter zersetzt wird; enthielt die Lösung des Magnesiumsalzes vor dem Zusatz von Ammoniak freie Säure, durch deren Neutralisirung sich die Menge des in der Lösung entstehenden Ammoniumsalzes vermehrt, so ist dadurch die Reichlichkeit der Fällung von Magnesiahydrat beim Uebersättigen mit Ammoniak noch mehr vermindert, und bei noch mehr überschüssiger Säure giebt Ammoniak gar keine Fällung, alle Magnesia bleibt gelöst, ebenso wie wenn auch die ursprünglich nicht saure Lösung eine gewisse Menge von Salmiak oder einem andern Ammoniumsalze beigemischt enthielt; selbst die in einer

Magnesialösung durch Ammoniak schon hervorgebrachte Fällung verschwindet mehr oder weniger wieder bei nachherigem Zusatze von Salmiak. Ebenso wird das durch Kali oder Natron aus Magnesiumsalzen gefällte Magnesiahydrat durch Zusatz von Ammoniumsalzen wieder zum Verschwinden gebracht, und erst in Folge von Kohlensäureanziehung wird nachher die Bildung von unlöslichem kohlensaurem Ammonium-Magnesium veranlaßt. Das Magnesiahydrat zersetzt sich schon bei schwacher Glühhitze in Oxyd und Wasser. Es wirkt auf die Oberhaut oder andere organische Stoffe in keiner Weise ätzend, schmeckt auch nicht alkalisch, färbt aber, mit befeuchtetem rothen Lackmuspapier in Berührung gebracht, dasselbe an der Berührungsstelle blau. Nach Fresenius erfordert 1 Th. Magnesia, wenn die Mitwirkung anderer Stoffe ausgeschlossen ist, ungefähr 55000 Th. Wasser zur Auflösung, der Temperaturgrad bedingt keinen Unterschied in der Löslichkeit; auch fand derselbe, daß die selbst einer so geringen Löslichkeit entsprechend verdünnte Lösung der Magnesia gegen schwach geröthete Lackmustinktur noch deutlich alkalisch reagirt, und daß diese Reaction an schwach geröthetem Lackmuspapier, sowie an Curcuma- und Georginenpapier wahrzunehmen ist, wenn man die Papiere einige Zeit mit der Lösung in Berührung läßt; in Lösungen von Chlorkalium und Chlornatrium zeigte sich die Magnesia erheblich löslicher als in reinem Wasser.

Magnesiahydrat kann auf zweifache Weise in den Boden kommen: einmal durch Düngung mit gebranntem Kalk, welcher magnesiahaltig ist, und dann durch mit Kalk übersättigte Mutterlaugen oder andere an Magnesiumsalzen reiche Gemische. Erfahrungen, welche man über nachtheilige Wirkungen des Düngens mit gebrannten Dolomiten gemacht hatte, gaben schon vor längerer Zeit Veranlassung zu Erörterungen über die Ursache des schädlichen Einflusses der Magnesia auf die Pflanzen, und brachten die Magnesia geradezu in Mißcredit. Schulze nahm daraus Veranlassung zu wiederholten Versuchen mit gebrannter Magnesia (dieselbe muß sich im Boden sehr schnell in Magnesiahydrat verwandeln); dieselben sind in der Art angestellt, daß der Erde, welche zur Cultur verschiedener Topfgewächse diente, bis zu 1 Procent ihres Gewichts Magnesia beigemischt wurde, es konnte aber niemals ein Unterschied in dem Gesundheitszustande der cultivirten Gewächse gegen solche, deren Erde keine solche Beimischung erhalten hatte, beobachtet werden. Sollte sich in einzelnen Fällen dennoch eine schädliche Wirkung der Magnesia bestätigen, so dürfte sie aus dem Umstande herzuleiten sein, daß das Magnesiahydrat längere Zeit gebraucht, um seine, wenn auch schwachen, aber den zarten Wurzelorganen mancher Pflanzen nicht zusageuden alkalischen Eigenschaften zu verlieren; oder es könnte auch das Verhalten der Magnesia zu den übrigen Bodenbestandtheilen daran Schuld sein, etwa durch Bildung von Verbindungen, deren Löslichkeitsgrad das den Pflanzen zuträgliche Maß übersteigt.

Verbindungen des Magnesiums mit Schwefel und den Halogenen.

§. 280. Chlormagnesium, $MgCl_2$. Ueber das Vorkommen dieses Salzes im Meerwasser, in Sool- und andern Mineralwässern, ebenso in Steinsalzen ist schon die Rede gewesen. Die wässerige Lösung des Salzes erhält man durch Auflösen von Magnesia oder kohlensaurem Magnesium in wässeriger Salzsäure. Die Darstellung des festen Salzes geschieht durch Glühen eines innigen Gemenges von 1 Th. Magnesia mit 2 Th. Salmiak, oder indem man der wässerigen Lösung ein ihrem Gehalte an fester Substanz gleiches Gewicht Salmiak beimischt, das Gemisch zur Trockne verdampft, den Rückstand portionsweise in einen glühenden Platintiegel einträgt und erhitzt, bis aller Salmiak verflüchtigt ist. Nach dem Erkalten aus dem geschmolzenen Zustande ist es eine weiße durchscheinende krystallinische Masse, welche bei schwachem Glühen zu einer farblosen Flüssigkeit schmilzt. Geschieht das Erhitzen unter gänzlichem Abschluß von Feuchtigkeit, also in trockner Luft, so findet keine Zersetzung statt, Mitwirkung von Wasser aber verursacht Zersetzung in Salzsäuregas und Magnesia; auch schon beim Eindampfen der wässerigen Lösung des reinen Chlormagnesiums geht diese Zersetzung vor sich und steigert sich mit zunehmender Concentration, so daß zuletzt nur ein Gemenge von viel Magnesia mit wenig unzersetzt gebliebenem Chlormagnesium bleibt; Gegenwart von Salmiak oder Chlornatrium verhindern die Zersetzung. Wasserfreies Chlormagnesium zieht begierig Feuchtigkeit aus der Luft an und erwärmt sich stark beim Befeuchten mit Wasser, indem sich ein Hydrat von der Zusammensetzung $MgCl_2 + 6H_2O$ bildet. Durch vorsichtiges Eindampfen der Lösung erhält man das Hydrat als nadelige Krystallmasse; dieselbe zerfließt an der Luft, löst sich in 0,6 kaltem und noch weniger heißem Wasser, desgleichen in 5 Th. Alkohol. Das Salz schmeckt scharf und wie überhaupt die löslichen Magnesiumsalze bitter.

Chlormagnesium-Chlorkalium. Aus der Mutterlauge des Seewassers oder mancher Salzsoolen krystallisirt bei vorsichtigem Eindampfen, ebenso bei Einwirkung niederer Temperatur, in unregelmäßigen Oktaëdern ein Salz von der Zusammensetzung $MgCl_2 + KCl + 6H_2O$. Dasselbe zersetzt sich an der Luft durch Aufnahme von Feuchtigkeit in sich lösendes Chlormagnesium und zurückbleibendes Chlorkalium; auch Alkohol entzieht dem Salze das Chlormagnesium; die wässerige Lösung ist nur als ein Gemisch der gelösten einzelnen Salze anzusehen. Daß dasselbe Salz im Staßfurter Abraumsalze enthalten ist und als besondere Mineralspecies den Namen Karnallit erhalten hat, ist bereits erwähnt.

Eine entsprechend zusammengesetzte Verbindung, Chlormagnesium-Chlorcalcium, $2(MgCl_2) + CaCl_2 + 12H_2O$, ist gleichfalls in den Staßfurter Salzgemischen enthalten; wegen ihrer Leichtzerfließlichkeit hat man sie Tachhydrit genannt.

Brommagnesium, $MgBr_2$, ist uns schon vom Brom her als Bestandtheil des Seewassers und vieler Salzsoolen erinnerlich, wenigstens

wird bei der Zusammenstellung der Analysen dieser Wässer aus den gefundenen Elementarbestandtheilen das gefundene Brom als Brommagnesium in Rechnung gebracht. Man kann es durch directe Vereinigung von Brom mit Magnesium erhalten; dagegen verhält sich Brombampf zu glühender Magnesia indifferent, während Chlorgas unter denselben Umständen Sauerstoff frei macht und Chlormagnesium bildet; um Magnesia durch Brom zu zersetzen, muß letzteres auf ein glühendes Gemenge derselben mit Kohle wirken, wobei diese sich mit dem Sauerstoff zu Kohlenoxyd verbindet. Das wasserfreie Salz ist eine weiße krystallinische Masse, schmilzt in der Glühhitze und zersetzt sich dabei, wenn Wasserdampf darauf wirkt, analog dem Chlormagnesium; wie letzteres zerfließt es an der Luft und erhitzt sich stark beim Befeuchten mit Wasser; das dabei sich bildende Hydrat, $Mg\,Br_2 + 6\,H_2\,O$, ist gleichfalls sehr zerfließlich; die wässerige Lösung zersetzt sich schon beim Verdampfen, so daß mit den Wasserdämpfen Bromwasserstoffgas entweicht; wie beim Chlormagnesium steigert sich die Zersetzung mit der Concentration, und noch mehr, wenn dem Hydrate durch Erhitzen das Hydratwasser entzogen werden soll. Schwefelsäure entwickelt aus dem trocknen Salze oder der concentrirten Lösung Brombampf, ein Gemisch derselben mit der verdünnten Lösung erwärmt giebt Bromwasserstoffsäure.

Schwefelmagnesium, Mg S, bildet sich am leichtesten, wenn Schwefelkohlenstoffdämpfe über rothglühende Magnesia geleitet werden. Es bildet eine graue oder braune schwerschmelzbare Masse, die durch Wasser in Hydroxyd und Magnesiumhydrosulfid, $Mg\,(SH)^2$, zersetzt wird. Letztere Verbindung erhält man in wässeriger Lösung durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf in Wasser suspendirte Magnesia. Beim Verdunsten zersetzt sich die Lösung in Hydroxyd und Schwefelwasserstoff.

Verbindungen des Magnesiums mit sauerstoffhaltigen Säuren.

§. 281. Kohlensaures Magnesium, $CO_3\,Mg$. In der Zusammensetzung und den daraus sich herleitenden physikalischen Eigenschaften, namentlich der Krystallform, entspricht es dem kohlensauren Calcium: die dem drei- und dreigliedrigen Systeme angehörige Krystallform ist ein stumpfes Rhomboëder; in dem Krystallpulver, welches man erhält, wenn man die Lösung von kohlensaurem Magnesium in kohlensäurehaltigem Wasser bei Siedehitze eindampft, sind ähnlich wie bei dem auf gleiche Weise ausgeschiedenen kohlensauren Kalk mikroskopische Krystalle der Arragonitform vertreten. Das als Mineral vorkommende kohlensaure Magnesium heißt Magnesit; der als Gebirgsart noch häufiger auftretende Dolomit besteht aus kohlensaurem Magnesium und kohlensaurem Calcium. Der Magnesit ist selten reines kohlensaures Magnesium, dasselbe ist vielmehr gewöhnlich zusammenkrystallisirt mit kleineren oder größeren Mengen der ihm isomorphen Verbindungen (kohlensaures Calcium, kohlensaures Eisen oder kohlensaures Mangan). Man unterscheidet

spathigen Magnesit (Magnesitspath, Talkspath) und dichten Magnesit (Giobertit); beide verhalten sich zu einander wie Kalkspath und körnig krystallinisches kohlensaures Calcium zu den derben Formen des Kalksteins. Der Magnesitspath erscheint in seinen reinsten Repräsentanten von glänzendem Ansehen und farblos, häufig aber ist er mehr oder minder undurchsichtig und grau, gelblich oder bräunlich gefärbt durch Gehalt an Eisen und Mangan; das spec. Gewicht ist ungefähr = 3,0; er kommt hauptsächlich vor, eingewachsen in schiefrige, talkerdehaltige Gesteine in der Schweiz, Tyrol, Norwegen. Der dichte Magnesit bildet weiße, kugelige oder nierenförmige kalkige Stücke von weißer Färbung, mattem Ansehen, muscheligem Bruch; auch kommt er in weichen, erdigen, zerreiblichen Abänderungen vor; sein spec. Gewicht ist = 2,9. Er kommt häufiger vor als der spathige Magnesit; bekannte Fundorte sind: Baumgarten und Kosemitz in Schlesien, Kraubat in Steyermark, Hrubschütz in Mähren. — Der Magnesit löst sich schwieriger und langsamer in wässerigen Säuren als kohlensaures Calcium, zeichnet sich aber vor diesem durch sein Verhalten gegen Schwefelsäure aus, da das hierbei sich bildende schwefelsaure Magnesium wegen seiner Löslichkeit in Wasser die fortgesetzte Einwirkung der Schwefelsäure gestattet, während das schwefelsaure Calcium die Einwirkung alsbald hemmt; daher wird zur Kohlensäuredarstellung Behufs der künstlichen Mineralwasserfabrikation Magnesit trotz des höheren Preises in der Regel dem kohlensauren Calcium vorgezogen, zumal wenn das als Nebenprodukt entstehende schwefelsaure Magnesium noch besonders nutzbar gemacht werden kann. Das Löslichkeitsverhalten des kohlensauren Magnesiums zu reinem Wasser, ebenso zu solchem, welches Kohlensäure oder gewisse Salze gelöst enthält, erinnert an das kohlensaure Calcium: in reinem kohlensäurefreiem Wasser ist ungefähr ein Zehntausendstel löslich; die Auflösung reagirt schwach alkalisch, gleichwie auch das Pulver von Magnesit mit Wasser befeuchtet schwach geröthetes Lackmuspapier bläut. Die Löslichkeit und die alkalische Reaction wird durch verschiedene Salze erhöht, wobei jedoch die Wirkung sich von gegenseitiger partieller Zersetzung herleitet, z. B. mit schwefelsaurem Natrium oder mit Kochsalz, welche die Bildung von kohlensaurem Natrium veranlassen. Kohlensäurehaltiges Wasser wirkt auf kohlensaures Magnesium viel reichlicher lösend als kohlensäurefreies; hierbei zeigt sich weit mehr als beim kohlensauren Calcium ein Unterschied in der Zeitdauer der Einwirkung; es scheint, als sei erst nach mehreren Tagen das Maximum der Concentration erreicht: Als G. Bischof 24 Stunden lang Kohlensäure durch Wasser hindurchstreichen ließ, worin reine Magnesia aufgerührt war, befanden sich in zehntausend Theilen Flüssigkeit 13,5 kohlensaures Magnesium gelöst; Bineau erreichte durch mehrtägiges Hindurchleiten von Kohlensäure eine Erhöhung des Gehaltes an gelöstem kohlensauren Magnesium bis 1,12 Procent. Beim Abdunsten der überschüssigen Kohlensäure an der Luft bleibt in dem Wasser noch so viel Kohlensäure zurück, daß auf 1 Aequ. kohlensaures Magnesium $1\frac{1}{2}$ Aequ. Kohlensäure sich berechnen. Wirkt kohlensäurehaltiges Wasser auf ein Gemenge von kohlensaurem Calcium und kohlensaurem Magnesium oder

auf dolomitische Gesteine, so löst sich das kohlensaure Calcium schneller, woher es sich erklärt, daß in der Natur häufig poröse magnesiareiche Kalksteine gefunden werden, von welchen anzunehmen ist, daß ihr relativer Gehalt an kohlensaurem Magnesium ursprünglich weit geringer war. In Mergellagern findet man nicht selten die obern Schichten magnesiahaltiger als die untern: ebenso nimmt in den Ackererden beim allmäligen Verschwinden des kohlensauren Calciums dieses in relativ rascherem Verhältniß ab, als das kohlensaure Magnesium. Beim Verdunsten einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Magnesium in kohlensäurehaltigem Wasser scheiden sich je nach der Temperatur und andern Umständen das wasserfreie neutrale Salz oder krystallinische Hydrate mit 3 oder 5 Aequ. Wasser ab; setzt man die Lösung in einem leicht bedeckten Gefäße der Temperatur von 0° oder nur wenig darüber aus, so bilden sich beiderlei Krystalle und darunter diejenigen mit 5 Wasser um so reichlicher, je niedriger die Temperatur, während, wenn man die Lösung längere Zeit auf 50° hält, sich das Hydrat mit 3 Wasser abscheidet. In ein Haufwerk von Krystallen desselben Salzes, $CO_3\,Mg + 3\,H_2\,O$, verwandelt sich der durch Vermischen einer Lösung von schwefelsaurem Magnesium mit kohlensaurem Natrium hervorgebrachte Niederschlag, wenn derselbe einige Tage bei 0° bis + 10° sich selbst überlassen bleibt; auch setzen sich dieselben Krystalle beim Stehen des anfangs klaren Gemisches einer Lösung von schwefelsaurem Magnesium mit saurem kohlensaurem Natrium ab. Häufig findet sich kohlensaures Magnesium in natürlichen Wässern, wenn diese auch nicht mit magnesit- oder dolomithaltigem Gesteine in Berührung waren; es bildet sich ebenso durch Einwirkung kohlensäurehaltigen Wassers auf Gesteine, in denen Silicatverbindungen der Magnesia enthalten sind, z. B. Basalt oder gewisse Hornblenden.

Dolomit (Bitterkalk, Magnesiakalkstein) nennt man die Verbindung von kohlensaurem Calcium mit kohlensaurem Magnesium, in welcher das Verhältniß beider Carbonate sich mehr oder minder demjenigen gleicher Moleküle nähert; es sind jedoch in dem dolomitischen Gestein in weiten Grenzen Uebergänge zu einerseits magnesia-, anderseits kalkreichen Gemischen repräsentirt, und, wie oben bereits bemerkt, sind häufig kohlensaures Eisenoxydul und kohlensaures Manganoxydul beigemischt; diese Beimischungen können bis über 10 Procent betragen; durch sie werden je nach der stattgefundenen höhern Oxydation dieser Oxydule gelbliche, graue, rothe, braune und selbst schwarze Färbungen bedingt, während die von solchen Oxyden freien Dolomite, wenn sie deutlich (rhomboëdrisch) krystallisirt auftreten, farblos und durchscheinend, die derben Massen weiß sind. Zur Unterscheidung des krystallinischen von dem körnigen oder dichten Magnesiakalkstein nennt man jenen Bitterspath oder, sofern er durch Eisen und Mangan dunkel gefärbt ist, Braunspath, die dichten Abänderungen Dolomit. Der körnige (feinkrystallinische) Dolomit setzt große weit verbreitete Gebirgsmassen und ganze Gebirgszüge zusammen, so namentlich die östlichen Alpen, viele Stellen im deutschen Jura, in der Eifel, am thüringer Walde ꝛc.; die theils vulkanische, theils plutonische Entstehungsweise dieser Gebirgszüge ist Gegenstand interessanter

geologischer Discussion. Die dichten grauen und braunen Abänderungen machen ausgedehnte Bildungen sedimentärer Gebirge aus, besonders im Muschelkalke, Keuper und Zechsteine; sie heißen Flötzdolomit und Rauhwacke. Häufig bildet der Dolomit auch im gewöhnlichen Kalksteine Lager von verschiedener Dicke. Aus dieser großen Verbreitung dolomitischer Gesteine erklärt sich die gewöhnliche Gegenwart von kohlensaurem Magnesium in Mergelarten und Ackererden; in keinem Mergel fehlt es ganz, zuweilen macht es sogar einen beträchtlichen Procentgehalt des Mergels aus. Ueber seine besondere Wirkung als Bodenbestandtheil läßt sich nichts Bestimmtes aussagen, außer sofern es als Material in Betracht kommt, woraus die Pflanzen ihren Bedarf an Magnesia entnehmen. Daß es den Gewächsen weder direct noch indirect schädlich sein könne, geht aus der häufig constatirten Fruchtbarkeit von Bodenarten, welche reich daran sind, hinreichend hervor.

Außer dem neutralen kohlensauren Magnesium kennen wir noch mehrere basische Carbonate, welche sich als Verbindungen des kohlensauren Magnesiums mit Magnesiumhydroxyd auffassen lassen. Eine dieser Verbindungen, der Hydromagnesit $3\,(CO_3\,Mg) + Mg\,(OH)^2 + 4\,H_2\,O$ findet sich als Mineral am Vesuv in Begleitung von Magnesit. Dieser Verbindung entspricht der Zusammensetzung nach die Magnesia alba, ein als Arzneimittel dienendes Präparat, welches durch Vermischen der wässerigen Lösung eines Magnesiumsalzes mit kohlensaurem Natrium, Erhitzen des Gemisches auf 80°, sodann Auswaschung und Trocknung des Niederschlages dargestellt wird. Gleich den andern basischen kohlensauren Magnesium-Verbindungen löst sich dies Präparat in der kalten wässerigen Lösung von Ammonium- und andern Alkalisalzen, und zwar um so leichter, je weniger es bei und nach dem Trocknen erhitzt war. Dem außerordentlichen Grade von Lockerheit, durch welche die Magnesia alba sich bei einem gewissen Grad von Cohäsion auszeichnet, entspricht das sehr geringe scheinbare spec. Gewicht und eine die meisten porösen oder pulverförmigen unorganischen Stoffe übertreffende wasserhaltende Kraft: sie kann das Mehrfache ihres Gewichtes Wasser in ihre Zwischenräume aufnehmen, und gab dadurch zu einem für die agronomische Bedeutung dieses Verhaltens sehr belehrenden Versuche Veranlassung, welchen der berühmte Verfasser des „isolirten Staates", Heinrich v. Thünen auf seinem Gute Tellow in Mecklenburg vor längerer Zeit anstellte: es handelte sich darum, sterile Sandstellen, nachdem dieselben durch fußhohes Auffahren fruchtbarer Erde nicht hatten fruchtbar gemacht werden können, durch Beimengung eines Stoffs von großer wasserhaltender Kraft in ihrem auf die mechanische Bindung von Wasser bezüglichen mechanischen Verhalten zu verbessern; der Gedanke, daß hierzu die Magnesia alba geeignet sein müsse, bewährte sich in den Erfolgen des damit an verschiedenen Stellen des Feldes angestellten Versuchs auf das Glänzendste, und es widerlegten diese Erfolge zugleich die damals noch vielfach gehegten Vorurtheile über die vermeintlichen schädlichen Wirkungen der Magnesia auf die Pflanzen.

§. 282. Die Verbindungen des kohlensauren Magnesiums

mit kohlensauren Alkalien. Außer dem constanten geringen Gehalte der Magnesia alba und anderer auf ähnliche Weise erhaltener Niederschläge an Kali und Natron sind noch folgende wirkliche Verbindungen beobachtet: Kohlensaures Magnesium-Kalium von der Zusammensetzung $(CO_3)_2\ Mg\ K_2 + 4\ H_2\ O$ bildet sich, wenn Magnesia alba längere Zeit mit einer Lösung von saurem kohlensaurem Kalium bei 60—70° digerirt wird, und bildet kleine, durch Wasser zersetzbare, rhombische Prismen. Wird dagegen eine Chlormagnesiumlösung mit überschüssigem saurem kohlensaurem Kalium versetzt, so scheiden sich allmälig trikline Krystalle von der Zusammensetzung $(CO_3)_2\ H\ Mg\ K + 4\ H_2\ O$ ab, die, unlöslich in Wasser, bei längerer Berührung mit demselben ebenfalls zersetzt werden. Auf ähnliche Weise entstehen die entsprechenden Natriumverbindungen.

Versetzt man 1 Th. schwefelsaures Magnesium oder Chlormagnesium in wässeriger Lösung mit 2 bis 3 Theilen anderthalbfach kohlensaurem Ammonium, so scheiden sich aus dem Gemisch nach einigen Stunden durchscheinende rhombische Krystalle von kohlensaurem Magnesium-Ammonium, $(CO_3)_2\ Mg\ (NH_4)_2 + 4\ H_2\ O$, ab. Wahrscheinlich identisch damit sind die Krystalle, welche sich in einer Auflösung von Magnesia in wässerigem anderthalbfach kohlensaurem Ammonium nach kurzer Zeit bilden. An der Luft entwickeln sie Ammoniak, so lange sie nicht über Chlorcalcium getrocknet sind; nach dem Trocknen bemerkt man erst wieder Ammoniakentwickelung, wenn sie befeuchtet werden. Beim Erhitzen der wässerigen Lösung entweicht alles kohlensaure Ammonium und kohlensaures Magnesium fällt nieder. Durch Wasser werden die Krystalle zersetzt in eine an Ammoniak reichere und eine daran ärmere Verbindung.

§. 283. Salpetersaures Magnesium, $(NO_3)_2\ Mg$, ist als ein Bestandtheil magnesiahaltiger Erdgemische, welche Herd der Salpetererzeugung sind, anzusehen; es findet sich daher auch in einzelnen Brunnenwässern gelöst und kann ein Bestandtheil von Ackererden sein. Aus der hinreichend eingedampften Lösung des Salzes, durch Auflösen von Magnesia oder kohlensaurem Magnesium in Salpetersäure dargestellt, krystallisirt beim Erkalten das Salz in rhombischen Säulen und Nadeln, 6 Moleküle Wasser enthaltend $(CO_3)_2\ Mg + 6\ H_2\ O$. Diese Krystalle zerfließen schnell an der Luft, lösen sich in 0,5 kaltem Wasser, wenig in absolutem Alkohol. Beim Erhitzen schmelzen sie in dem Krystallwasser; ist die Hitze auf 350° gesteigert, so enthält der Rückstand noch 1 Mol. Wasser, welches durch Erhitzung nicht ausgetrieben werden kann, ohne daß zugleich die Salpetersäure unter Zersetzung in Untersalpetersäure und Sauerstoff entweicht.

§. 284. Schwefelsaures Magnesium, Bittersalz, $SO_4\ Mg$. Dieses Salz kommt vielfach in der Natur theils als Efflorescenz an Gebirgsarten, theils in wässeriger Lösung oder im Gemenge mit Erdgemischen vor. Häufig sind die Bedingungen, durch welche es entstanden ist oder sich noch fortgesetzt bildet, leicht nachzuweisen: eine der gewöhnlichsten Entstehungsweisen ist die, daß aus verwitternden Schwefelkiesen Schwefelsäure sich bildet, welche auf Serpentin oder andere magnesia-

haltige Mineralien einwirkt. Mehrere der bekannten Bittersalzhaltigen Quellen, z. B. diejenigen von Saidschütz, Sedlitz und Püllna verdanken ihren Gehalt an schwefelsaurem Magnesium der Einwirkung einer wässerigen Gypslösung auf kohlensaures Magnesium. Auf gewisse durch Säuren leicht zersetzbare Magnesia-Silicate kann Gypslösung in gleicher Weise wirken, wie dies namentlich in manchen Mergelgemischen entsprechender Zusammensetzung vielfach nachgewiesen ist. Außer Gyps wirken noch verschiedene andere schwefelsaure Salze, namentlich schwefelsaures Aluminium, Eisen-, Zink-, Kupfervitriol, häufig auf kohlensaures oder kieselsaures Magnesium in gleicher Weise wie Gyps. Efflorescenzen an Gesteinen und Erdlagern kommen auch auf großen Erstreckungen vor in den sibirischen Steppen, in Andalusien und Catalonien, in den weiten Ebenen Südungarns u. s. w.; auf kleinere Distrikte ausgedehnt ist das Vorkommen ein im Allgemeinen häufiges. Der Gehalt einiger der berühmtesten Bitterwässer an schwefelsaurem Magnesium (dasselbe als wasserfrei berechnet) beträgt 0,5 bis 1 Procent. Die im Meerwasser enthaltene Magnesia scheint nur theilweise (0,15 bis 0,25 Procent) als schwefelsaures Salz darin vorhanden zu sein.

Die Darstellung von festem und reinem Bittersalz zu praktischer, namentlich medicinischer Verwendung geschieht auf verschiedene Weise; am einfachsten durch Verdampfung der natürlichen Bitterwässer und Krystallisiren des Salzes aus der in geräumigen Pfannen concentrirten Salzlauge; die Ausbeute aus dem Saidschützer Wasser beträgt ungefähr 1 Procent, aus dem Püllnaer etwas weniger. Sehr viel schwefelsaures Magnesium wird als Nebenprodukt der Fabrikation künstlicher Mineralwässer gewonnen, wenn man die Kohlensäure aus Magnesit und Schwefelsäure entwickelt. Der Rückstand von gebranntem Dolomit, aus welchem man den Kalk mit Holzessig oder Salzsäure ausgezogen hat, besteht größtentheils aus Magnesia; durch dessen Behandlung mit Schwefelsäure oder Eisenvitriol erhält man gleichfalls Bittersalz. Durch Rösten von schwefelkies- oder kupferkieshaltigem Serpentin oder Talkschiefer und Auslaugen der Masse, nachdem sie unter wiederholter Befeuchtung mit Wasser einige Monate der Luft ausgesetzt war, erhält man eine Bittersalzlösung, aus welcher man das darin gelöst enthaltene Kupfer durch eingestelltes Eisen, das gelöste Eisen darauf durch gebrannten Dolomit fällt; die so gereinigte Bittersalzlösung dampft man bis zur Krystallisation ein und unterwirft die Krystalle noch weiteren Reinigungsoperationen. Die Mutterlauge von der Fabrikation des Alauns aus magnesiahaltigem Alaunschiefer kann gleichfalls auf Bittersalz verarbeitet werden. Die Reinigung des rohen Bittersalzes beruht meistens auf längerem gelindem Glühen, Auflösen in Wasser, Kochen der Lösung mit gebrannter Magnesia und Abdampfen des Filtrats bis zur Krystallisation.

Eigenschaften. Die aus entsprechend concentrirter heißer wässeriger Lösung beim Erkalten oder aus verdünnter Lösung bei freiwilliger Verdunstung sich ausscheidenden säulen- und nadelförmigen farblosen Krystalle, der Form nach dem 2- und 2gliedrigen System angehörend, enthalten 7 Mol. Wasser, $SO_4Mg + 7H_2O$. Wenn von Bittersalz ohne nähere

Bezeichnung die Rede ist, so pflegt dieses Hydrat als die gewöhnliche Form gemeint zu sein. Das spec. Gewicht dieses Salzes ist = 1,267; bei gewöhnlicher Temperatur löst es sich in $^4/_5$ seines Gewichts Wasser, ist also ein relativ leicht lösliches Salz, besonders verglichen mit dem Gyps; die bei 18,75° gesättigte Lösung hat das spec. Gewicht = 1,293; in wässeriger Salzsäure löst sich das Bittersalz noch viel leichter und schneller als in Wasser, und zwar unter starker Wärmebindung; in Alkohol ist es sehr wenig löslich, sofern keine freie Säure mitwirkt; in gewöhnlicher Luft halten sich die Bittersalzkrystalle unverändert, in warmer und trockner Luft verwittern sie etwas.

Aus der heiß bis zur Bildung einer Krystallhaut abgedampften Lösung scheiden sich bei längerem Stehen in der Wärme Krystalle von anderer Form als der des gewöhnlichen Bittersalzes und mit 6 Mol. Wasser ab; in dieselbe Krystallmasse verwandelt sich Bittersalz, wenn man es allmälig auf 52° erhitzt. — Durch Trocknen des Bittersalzes im Vacuum über Schwefelsäure bei 100° verliert es von den 7 Molekülen Wasser 5; das sechste entweicht beim Erhitzen des krystallisirten Salzes an der Luft auf 132°; erst jenseits 210° wird das letzte Mol. Wasser ausgetrieben. Das entwässerte schwefelsaure Magnesium ist eine weiße undurchsichtige Masse von 2,606 spec. Gewicht; sie sintert beim Glühen bis zu beginnendem Schmelzen zusammen, zersetzt sich aber in stärkerer Glühhitze, so daß schweflige Säure und Sauerstoff entweichen und nach lange fortgesetztem heftigem Glühen fast nur Magnesia übrig bleibt; geschieht das Glühen in einer Wasserstoffatmosphäre, so läßt sich in kürzerer Zeit die Schwefelsäure vollständig austreiben, indem der Sauerstoff derselben als Wasser, der Schwefel zum größten Theile im freien Zustande entweicht. Das entwässerte schwefelsaure Magnesium zieht aus der Luft allmälig eine der Zusammensetzung des krystallinischen Bittersalzes entsprechende Menge Wasser an; mit Wasser befeuchtet, bindet es dasselbe um so schneller und mit um so stärkerer Erhitzung, je weniger die zur Entwässerung erforderliche Temperatur überschritten war. — In einer gesättigten Bittersalzlösung bilden sich unter 0° Eis und Krystalle des Salzes mit 12 Mol. Wasser, welche aber über 0° wieder in Wasser und das gewöhnliche Bittersalz zerfallen.

Die Bedeutung des schwefelsauren Magnesiums in agronomischer Beziehung leitet sich zum Theil aus denselben Betrachtungen her, welche auf den Gyps Anwendung haben; nur kann es selbstverständlich nicht wie dieser als Material, woraus den Gewächsen Kalk zugeführt wird, in Betracht kommen, und dann ist besonders bei der Vergleichung mit jenem seine Leichtlöslichkeit als wichtiges Moment geltend zu machen. In Gegenden, wo bittersalzhaltige Erdgemische vorkommen, verdienen dieselben statt des Gypses sowohl als directes Düngungsmittel, wie zur Verbesserung des animalischen Düngers verwerthet zu werden.

Ein saures Salz, $(SO_4\,H)_2\,Mg$, krystallisirt aus der warmen Lösung des wasserfreien neutralen Salzes in concentrirter Schwefelsäure; es sind farblose, glänzende, verschobene sechsseitige Prismen; durch Wasser zersetzt sich die Verbindung in Schwefelsäure und neutrales Salz.

Schwefelsaures Magnesium-Kalium, $(SO_4)_2\ Mg\ K_2 + 6\ H_2\ O$, ebenso wie das entsprechende Ammoniumsalz, krystallisirt aus den gemischten Lösungen der beiden einfachen Salze. Das Kaliumsalz findet sich als Schönit bei Staßfurt; andere daselbst sich findende Doppelverbindungen von schwefelsaurem Magnesium sind noch der Kainit, $(SO_4)_2\ Mg\ K_2 + Mg\ Cl_2 + 6\ H_2\ O$, und der Polyhalit, $(SO_4)_2\ Mg\ K_2 + 2\ (SO_4\ Ca) + H_2\ O$.

§. 285. Phosphorsaures Magnesium. Ueber das Vorkommen der an Phosphorsäure gebundenen Magnesia in lebenden Körpern und unsere Unsicherheit wegen der bestimmten Verbindungsform, in welcher das phosphorsaure Magnesium als Bestandtheil von Pflanzensamen, Knochen ꝛc. auftritt, ist schon in dem Abschnitte von dem Vorkommen der Magnesia das Nöthige gesagt. Wir beschränken uns daher hier auf nähere Kenntnißnahme von deren Darstellung und den Eigenschaften der beiden in Betracht kommenden Verbindungen.

Das neutrale phosphorsaure Magnesium, $(PO_4)_2\ Mg_3$, bildet sich beim Vermischen einer Bittersalzlösung mit neutralem phosphorsaurem Natrium. Der flockig gelatinöse Niederschlag schrumpft beim Trocknen zu einer weißen bröckligen Masse zusammen; dieselbe enthält bei 100° getrocknet noch 5 Mol. Wasser, welche erst in starker Hitze ausgetrieben werden; bei Weißglühhitze schmilzt sie und erstarrt beim Erkalten zu einem klaren Glase, welches sich ebenso wie das ungeglühte Salz in wässerigen Säuren leicht löst. — Der Wagnerit, ein ziemlich seltenes Mineral, ist $(PO_4)_2\ Mg_3 + Mg\ Fl_2$.

Einfach-saures phosphorsaures Magnesium, $PO_4\ H\ Mg + 7\ H_2\ O$, scheidet sich in büschelig vereinigten Krystallnadeln aus, wenn verdünnte Lösungen von Magnesiumsalzen und einfach-saurem phosphorsaurem Natrium gemischt werden. Auch die Lösung von Magnesia in Phosphorsäure, ebenso ein Gemisch von essigsaurem Magnesium mit Phosphorsäure giebt langsam verdunstet dieselben Krystalle. Sie verwittern schnell an der Luft, verlieren bei 100° 4 Mol. Wasser, durch Glühen werden sie zu pyrophosphorsaurem Magnesium. In Wasser löst sich das Salz schwer, leicht dagegen in verdünnten Säuren.

Pyrophosphorsaures Magnesium, $P_2\ O_7\ Mg_2$, ist der in starker Hitze zu einem farblosen Glase schmelzende Rückstand vom Glühen des phosphorsauren Ammonium-Magnesiums. Pyrophosphorsaures Natrium fällt aus Bittersalzlösung erst nach Zusatz von kohlensaurem Ammonium pyrophosphorsaures Ammonium-Magnesium als einen dem Thonerdehydrat ähnlichen voluminösen Niederschlag, welcher sich in überschüssigem kohlensaurem Ammonium ziemlich leicht löst. Wird der Niederschlag in wässeriger schwefliger Säure gelöst und die Lösung gekocht, so scheidet sich das Salz als krystallinisches Pulver ab.

Phosphorsaures Magnesium-Ammonium, $PO_4\ Mg\ NH_4 + 6\ H_2\ O$. Dieses durch sein Vorkommen als Bestandtheil thierischer Concretionen, im gefaulten Harn, im Inhalt und den Entleerungen des Darmkanals und als Bestandtheil von Düngergemischen interessante, außerdem für den analytischen Chemiker als Verbindungsform, welche

zur Erkennung und quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure und Magnesia dient, wichtige Salz bildet sich in allen Lösungen, in denen Magnesia, Phosphorsäure und Ammoniak zugegen sind, und zwar so, daß durch eine hinreichende Menge von Magnesia und Ammoniak sämmtliche in einer Lösung enthaltene Menge Phosphorsäure, durch letztere und Ammoniak sämmtliche Magnesia, durch Phosphorsäure und Magnesia ein großer Theil des daneben im freien Zustande oder als kohlensaure Verbindung enthaltenen Ammoniaks gefällt werden kann. Unter den nach dem Hamburger Brande (1843) aufgeräumten Massen aus alten Cloaken fand Ulex große bis 2 Gramm wiegende schön ausgebildete Krystalle derselben Verbindung; er erklärte sie mit Recht für eine besondere Mineralspecies und gab ihr den Namen Struvit. Treten in einer wässerigen Flüssigkeit die Bedingungen der Bildung von phosphorsaurem Ammonium-Magnesium ein, z. B. durch Zusatz von Phosphorsäure oder eines Salzes derselben zu der ammoniakalischen Lösung eines Magnesiumsalzes, so bildet sich bei nicht zu verdünnter Lösung sogleich ein Niederschlag, welcher an der baldigen Niedersenkung aus der Flüssigkeit, dem durchscheinenden Ansehen und der sonstigen ganzen Beschaffenheit erkennen läßt, daß er in seinen einzelnen Theilen farblos krystallinisch ist; sollte er diese Beschaffenheit nicht im ersten Momente zeigen, so nimmt er sie alsbald an, und durch das Mikroskop läßt er sich an der typischen, wenn auch innerhalb gewisser Grenzen mannigfaltigen Gestaltung als jenes Salz erkennen. Aus sehr verdünnter Lösung oder wenn die Bedingungen der Bildung erst allmälig eintreten, bilden sich die Krystalle, wenn auch mikroskopisch klein bleibend, vollkommener aus und setzen sich an festen Oberflächen, z. B. an den Wänden eines Glases und besonders an den zuvor mit einem Glasstabe geriebenen Stellen ab; der aus der Flüssigkeit abgesetzte Niederschlag zeigt das Verhalten eines feinsandigen Pulvers. Die Neigung der Bestandtheile des Salzes, sich zu dieser Verbindung zu combiniren, ist so groß, daß es sich selbst unter Umständen bildet, wobei durch seine Entstehung die Flüssigkeit sauer wird. Es schließt daher das Auftreten des Salzes, z. B. in thierischen Gemischen, die saure Reaction der begleitenden Flüssigkeit keineswegs aus; nur ist in solchen Fällen die Abscheidung der vorhandenen Phosphorsäure durch Magnesia oder dieser durch jene keine vollständige; soll sie, wie es bei analytischen Operationen darauf abgesehen ist, vollständig sein, so muß für das Vorhandensein von überschüssigem Ammoniak gesorgt werden.

Das Salz verliert schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft etwas Ammoniak, noch mehr und daneben Wasser bei längerem Verweilen im Vacuum über Schwefelsäure. Auf 100° erhitzt giebt es 5 Mol. Wasser und über die Hälfte des Ammoniaks ab, bei stärkerem Erhitzen entweicht der Rest des Wassers und des Ammoniaks, es bleibt ein Pulver von pyrophosphorsaurem Magnesium, welches in starker Hitze zu einem klaren Glase schmilzt. — Zu den vorzüglichsten Eigenschaften des Salzes gehört seine Schwerlöslichkeit: nach Fresenius bedarf 1 Th. des Salzes von reinem Wasser ungefähr 15300, von salmiakhaltigem nur halb so viel, nämlich 7550, von ammoniakhaltigem 45000, von

salmiak- und ammoniakhaltigem gegen 16000 Th. zur Auflösung. In wässerigen Säuren, selbst in Essigsäure ist es leicht löslich, und auch Kohlensäure erhöht die Löslichkeit in Wasser bedeutend.

Im Zusammenhange mit dem agronomischen Interesse, welches sich an die Gegenwart des phosphorsauren Ammonium-Magnesiums in den gewöhnlichen Düngergemischen und seinen aus der Zusammensetzung ohne Weiteres sich ergebenden Düngungswerth knüpft, drängt sich uns die Frage auf: wie und mit welchem Erfolge von den Bedingungen der Bildung des Salzes Anwendung zu machen sei, um von den werthvollsten Bestandtheilen des Urins außer der Phosphorsäure auch den Stickstoff ohne Abdampfung in concentrirter Form zu gewinnen, indem man, nachdem die Umsetzung des Harnstoffs zu kohlensaurem Ammonium vor sich gegangen ist, letzteres, wenigstens einen großen Theil desselben, durch Auflösen von Superphosphat darin und nachherigen Zusatz von Magnesia fällt.

§. 286. Kieselsaures Magnesium. Zu denjenigen Mineralien, welche einen Gemengtheil der über die ganze Erdoberfläche vertheilten Gebirgsarten ausmachen oder ausschließlich ganze Gebirgsmassen bilden, gehören die Silicate der Magnesia und zwar sowohl für sich mit und ohne Wasser, als in Doppelverbindungen mit andern Silicaten. Hieraus geht schon hervor, daß kieselsaures Magnesium in der einen oder der andern Form ein Hauptbestandtheil mancher Bodenarten sein müsse, und in den meisten Erden wenigstens als gegenwärtig vermuthet werden dürfe.

Olivin oder Peridot ist ein gewöhnlicher Bestandtheil von basaltischem Gestein, findet sich auch, wiewohl seltener, im Syenit eingewachsen, und verdient außerdem Beachtung wegen seines Vorkommens in manchen Meteorsteinen. Einzeln ausgebildete Krystalle nennt man Chrysolith; der gewöhnliche Olivin bildet derbe krystallinisch körnige Massen. Der Zusammensetzung nach ist er SiO_4Mg_2; gewöhnlich ist jedoch ein mehr oder minder großer Theil des Magnesiums durch Eisen ersetzt, auch sind meistens kleine Mengen Mangan oder andere der Magnesia isomorphe Metalloxyde zugegen. Je mehr Eisenoxydul darin ist, um so mehr zeigt er sich zur Verwitterung disponirt, da dasselbe sich allmälig in Eisenoxyd verwandelt. Er ist gewöhnlich gelblich grün gefärbt, durchscheinend, krystallisirt 2- und 2gliedrig, spec. Gewicht = 3,33 bis 3,44, ist sehr schwer schmelzbar, übertrifft in der Härte den Feldspath. Durch wässerige Salzsäure wird er nur im feinpulverisirten Zustande, leichter von heißer Schwefelsäure zersetzt.

Etwas abweichend zusammengesetzt ist der Talk, der schon dadurch interessant ist, daß nach ihm die Magnesia den Namen Talkerde führt. Er enthält in der Regel etwas Eisenoxydul, Thonerde und Kali. Er hat zwar krystallinische Struktur, kommt jedoch nicht in deutlich ausgebildeten Krystallen vor, sondern als Aggregat von schuppigen blättrig strahligen Theilen, von denen einzelne auch die Form rhombischer und sechsseitiger Tafeln zeigen; diese Theile sind entweder zu nierenförmigen und traubigen Stücken von vorwaltend weicher Beschaffenheit, oder sogenanntem

Talkschiefer vereinigt. Der Talk ist weich (in der Härte noch dem Gyps nachstehend), biegsam, auf den Spaltungsflächen perlmutterglänzend, in dünnen Schichten durchscheinend, zuweilen sogar durchsichtig hellgrau, gelblich oder grünlich gefärbt; neben seinem Glanze und der Weichheit ist besonders die Eigenschaft, sich mild und fettig anzufühlen, an ihm gleichwie an einigen ihm verwandten Mineralien ausgezeichnet. Das spec. Gewicht ist = 2,6 bis 2,8. Mit dem Olivin hat er die Schwerschmelzbarkeit gemein, blättert sich aber beim Glühen auf und wird hart. Dem Angriff von Säuren widersteht er noch mehr als der Olivin, und zwar sowohl im geglühten als im ungeglühten Zustande. Er verwittert leicht unter dem Einflusse der Atmosphärilien und bildet einen nassen schweren Boden, der um so unfruchtbarer ist, je weniger dem Talk andere Mineralien beigemischt waren. Technisch wird er als Polir- und frictionverminderndes Mittel, die weicheren Sorten zu Pastellfarben benutzt. Hauptfundorte für den Talk sind das ältere Gebirge in Sibirien, Schottland, die Schweizer und Tyroler Alpen, woselbst auch der Talkschiefer ganze Gebirgsmassen bildet; er bildet dort Uebergänge zum Chlorit-, Glimmer- und Thonschiefer.

Speckstein, Steatit, Seifenstein, spanische oder venetianische Kreide kommt gewöhnlich in derben Massen von unebenem, splittrigem Bruch und 2,6 bis 2,8 spec. Gewicht vor; ist weich, fühlt sich fettig an, färbt kreideartig ab. Der Einwirkung hoher Temperatur und Säuren widersteht er ähnlich dem Talk. Er findet sich auf Erzlagerstätten, zuweilen auch im Serpentin. Man benutzt ihn ähnlich wie Talk, außerdem zum Vorzeichnen auf wollenen und seidenen Zeugen, zur Verfertigung von Stöpseln, welche hohe Hitzegrade oder Säuren aushalten sollen, zu Gasbrennern, auch als Zusatz zur Porzellanmasse und zu verschiedenen Schnitzwerken.

Serpentin, Formel des reinen (Ophit, Pikrolith, Marmalith): $Si_2 O_7 Mg_3 + 2 H_2 O$. Er ist, obschon von krystallinischer Struktur, doch meist derb; schwach fettglänzend, mehr oder minder durchscheinend; gewöhnlich von grünlicher Farbe, aber auch nicht selten buntgefleckt, geadert oder geflammt; spec. Gewicht = 2,5 bis 2,6; wird beim Erhitzen unter Wasserverlust weiß und durchsichtig. In starker Hitze schmilzt er an den Kanten. Durch Salzsäure, noch leichter durch Schwefelsäure wird er unter Abscheidung von Kieselgallerte zersetzt. Am reinsten kommt der edle Serpentin auf Erzlagerstätten und im körnigen Kalkstein vor. Durch Vermengung mit andern Mineralien, nämlich Asbest, Pikrosmin, Augit, Magneteisen, Chromeisenstein, Thon, kohlensaurem Calcium, kohlensaurem Magnesium ꝛc. werden die äußern Eigenschaften des Serpentins mehr oder weniger modificirt. Diese unreinen Abänderungen desselben nennt man gemeinen Serpentin; derselbe bildet größere oder kleinere Gänge und Stöcke im Granit, Gneiß, Glimmerschiefer, Thonschiefer, Kalkstein, überhaupt in vielen Bildungen des älteren Gebirges. Die Verwitterung des Serpentins und die Fruchtbarkeit der aus ihm hervorgehenden thonigen Erdgemische wird durch seine Nebenbestandtheile wesentlich modificirt. Seine technische Verarbeitung zu Platten, Reibschalen,

Büchsen und anderen Geräthschaften gründet sich auf die Leichtigkeit, womit er sich schneiden, drehen und sonst bearbeiten läßt. — Der Pikrosmin kommt in seinen Eigenschaften dem Serpentin sehr nahe und ist in manchen Serpentingebirgsarten in vorwaltender Menge enthalten.

Ebenfalls wasserhaltiges kieselsaures Magnesium ist der Meerschaum. Er ist amorph, von feinerdigem Bruch, mattem Ansehen, undurchsichtig, weiß mit einem Stich ins Gelbliche oder Röthliche; weich, dabei zähe; saugt vermöge seiner Porosität Flüssigkeiten auf und haftet an der Zunge. Das scheinbare spec. Gewicht ist = 1,3 bis 1,6. In der Hitze verliert er sein Wasser, schrumpft zusammen und erhärtet. Von starken Säuren wird er zersetzt unter Abscheidung von Kieselgallerte. Wird er nicht über die Temperatur hinaus, wobei er das Wasser abgiebt, erhitzt, so nimmt er aus der Luft oder beim Befeuchten das verlorene Wasser unter Erwärmung wieder auf, nicht aber nach stärkerem Erhitzen. Sein Hauptfundort ist Kleinasien, wo er auf Lagern vorkommt. Allgemein bekannt ist seine Verarbeitung zu Pfeifenköpfen.

§. 287. Doppelverbindungen von kieselsaurem Magnesium mit kieselsaurem Calcium. In dem Olivin kann ein kleinerer oder größerer Theil des Magnesiums durch äquivalente Mengen Calcium vertreten sein. Künstliche krystallisirte Verbindungen dieser Art, in der Krystallform mit dem Olivin übereinstimmend, hat man theils als zufällig entstandene Hüttenschlacken beobachtet, theils willkürlich hervorgebracht durch Zusammenschmelzen von 6 Th. Magnesia mit 8 Th. Kalkerde und 9 Th. Kieselerde. Ein nach ähnlichem Verhältniß zusammengesetztes Mineral ist der Batrachit. Diese Verbindungen zeichnen sich vor dem kalkfreien kieselsauren Magnesium durch viel leichtere Schmelzbarkeit aus.

Augit, Pyroxen, ist in reinster Form ein Calcium-Magnesium-Silicat von der Zusammensetzung $Si\,O_3\,Ca\,Mg$. Verbindungen von derselben Zusammensetzung und Krystallform wie der Augit hat man künstlich durch Zusammenschmelzen der nach entsprechendem Verhältniß gemengten Bestandtheile dargestellt, auch als zufälliges Produkt in Eisenhohofenschlacken gefunden. Als Mineral kommt der Augit in verschiedenen älteren und neueren Gebirgsarten vulkanischen Ursprungs vor; er tritt darin entweder in einzelnen deutlichen Krystallen (des 2- und 1gliedrigen Systems) oder als derbe körnige Masse, Augitfels auf. Bemerkenswerth ist auch das Vorkommen von Augit in Meteorsteinen. Ein größerer oder geringerer Theil des Calciums und Magnesiums ist darin häufig durch Eisen- und Mangan ersetzt, wodurch ebenso wie durch Einmischung von Thonerde mancherlei in der Farbe und andern Eigenschaften von einander verschiedene Formen entstehen, welche zum Theil besondere Namen führen, als: Diopsit, gemeiner Augit, Kokkolith (körniger Augit), Diallag, Bronzit, Hypersthn. Selten ist der Augit farblos und durchsichtig, gewöhnlich durchscheinend bis ganz undurchsichtig und schwärzlich grün bis schwarz. Spec. Gewicht = 3,2 bis 3,5. In der Gebläsehitze schmilzt er zu einem, je nach der Reinheit, farblosen oder

grau, braun bis schwarz gefärbten Glase. Von wässeriger Säure wird er schwer angegriffen. Er verwittert schwer, und Körner desselben lassen sich daher nicht selten in den sandigen Gemengtheilen von Ackererden, welche von verwittertem Basalt oder andern augitischen Gebirgsarten herrühren, herausfinden.

Hornblende, Amphibol, gehört der Form nach zu demselben Krystallsysteme wie der Augit, und steht ihm auch in der Zusammensetzung nahe. Diese ist für die weiße krystallisirte Hornblende $Si_2 O_6 Ca Mg_3$, wobei zu bemerken ist, daß in der Hornblende noch mehr als beim Augit Calcium und Magnesium durch Eisen und Mangan vertreten sind, auch manche Hornblendearten reich an Thonerde sind. Die Krystalle der Hornblende sind säulenartig, und zwar theils kurz und dick, theils dünn und langstengelig bis zu nadelförmiger und faseriger Beschaffenheit. Farbe, Glanz, Durchsichtigkeit, Schmelzbarkeit und Verhalten zu Säuren sind ähnlich wie beim Augit; das spec. Gewicht etwas geringer, nämlich zwischen 2,9 und 3,4. Eine Verschiedenheit zwischen beiden Mineralien zeigt sich im Habitus und in der Theilbarkeit der Krystalle. Die Hornblende läßt nach den Gebirgsarten, denen sie angehört, überhaupt nach der Art ihres Vorkommens vermuthen, daß sie durch langsame Erkaltung aus dem geschmolzenen Zustande entstanden sei. Sie ist ein Hauptbestandtheil vieler Urgebirgsarten, besonders des Syenits, welcher ein Gemenge von Feldspath oder Labrador und Hornblende ist, und der sogenannten Hornblendegesteine; aber auch Weißstein, Granit, Porphyr, Gneiß, Feldstein enthalten häufig Hornblende unter ihren Gemengtheilen. Daher findet sie sich in Erdgemengen, welche aus der Zertrümmerung und Verwitterung dieser Gebirgsarten hervorgegangen sind und es machen Bruchtheile und Verwitterungsprodukte derselben einen nicht seltenen Gemengtheil der Ackererden aus. Ihre Geneigtheit zu verwittern, wodurch ein dunkelgefärbtes, seiner Zusammensetzung und seinen physikalischen Eigenschaften nach nicht genügend erforschtes, feinerdiges Gemisch daraus wird, ist wesentlich von einem gewissen Eisenoxydulgehalte abhängig. — Die hauptsächlichsten besonderen Hornblendearten, welche man unterscheidet, sind: Tremolith, von heller Färbung, giebt ein farbloses Glas; Strahlstein, langgestreckt, faserig, büschelförmig, von grünlicher Färbung; gemeine Hornblende, dunkelgrün, leicht schmelzbar, giebt beim Schmelzen ein schwarzgraues Glas, ist durch größeren Gehalt an Eisenoxydul und einer thonerdehaltigen Verbindung ausgezeichnet; Anthophyllit, derb, schwer schmelzbar, giebt ein schwarzgraues Glas. — Der Asbest, von der Unverbrennlichkeit der aus ihm gefertigten Gewebe benannt, ist Hornblende in zartfaseriger Gestalt. Besteht er aus äußerst feinen, haarförmigen, elastisch biegsamen, seideglänzenden, weichen Krystallen, so nennt man ihn Amianth oder Bergflachs, bei dem gemeinen Asbest treten diese Eigenschaften weniger hervor. Bergkork nennt man ein aus filzartig ineinander geflochtenen Asbestfäden bestehendes Mineral. Man findet den Asbest im Serpentingestein, zu dessen gewöhnlichen Einmengungen er gehört, ferner im Gneiß, Glimmerschiefer, auch auf Eisen- und Kupferlagerstätten. — Ein gleichmäßig und innig

verwachsenes Gemenge von Augit und Hornblende heißt als Mineral Smaragdit, und wenn Granaten mit eingewachsen sind Eklogit. Der Uralit der Grünsteine des Urals hat die Gestalt des Augits und die Theilbarkeit der Hornblende.

Das Aluminium.

Zeichen: Al, Atomgewicht = 27,4.

§. 288. Das Aluminium, dessen Oxyd als Thonerde bekannt ist, wurde früher mit einigen selteneren Metallen in die Gruppe der Metalle der reinen Erden gestellt; seitdem man aber das ältere Eintheilungsprincip aufgegeben hat und die Elemente je nach ihrer Aehnlichkeit im chemischen Verhalten in einzelne Gruppen ordnet, finden wir das Aluminium mit den meistens als dreiwerthig auftretenden Elementen Eisen, Chrom und Mangan vereinigt. Wenn wir von diesen sowie allen übrigen Metallen hier nur dem Aluminium noch unsere Aufmerksamkeit schenken, so hat das seinen Grund in dem geringen Interesse, welches diese Metalle in agriculturchemischer Beziehung bieten, während die Verbindungen des Aluminiums an der Bildung der festen Erdrinde, vor allem an der Entstehung unserer Ackererden einen so sehr wesentlichen Antheil genommen haben und noch nehmen.

Das Geschichtliche unserer Kenntniß von dem Aluminium und dessen Verbindungen ist auf den Alaun zurückzuführen, nach dessen lateinischem Namen (alumen) das Metall benannt ist. Den Alten schon war der Alaun und gewisse Anwendungen desselben, namentlich in der Medicin, zum Färben und Gerben bekannt, wenn er auch von gewissen ähnlich wirkenden Stoffen nicht immer unterschieden wurde. Das Metall selbst wurde erst 1827 von Wöhler dargestellt.

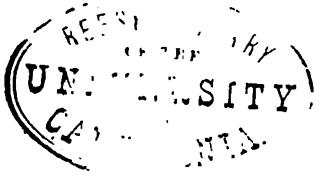
Ueber das Vorkommen der Aluminiumverbindungen in der Natur läßt sich im Allgemeinen aussagen, daß sie vorzugsweise bezeichnend für die Constitution der festen Erdrinde sind. Als in weitester Ausdehnung auftretende Gemengtheile der verbreitetsten Gebirgsmassen und ihrer erdigen Zertrümmerungs- und Verwitterungsprodukte, also auch der gewöhnlichen Bodenarten mit ihren oberen pflanzentragenden und den tieferen Untergrunds-Schichten, kommen vor allen die kieselsäurehaltigen Verbindungen der Thonerde in Betracht. Dem allgemein verbreiteten Vorkommen dieser unlöslichen Aluminiumverbindungen gegenüber ist dasjenige der reinen Thonerde und des Hydroxyds, ebenso löslicher Aluminiumverbindungen weit zurückstehend. In den natürlichen Wässern finden sich letztere meistens nur spurenweise oder fehlen ganz. In den Pflanzen hat man die Gegenwart von Thonerde lange Zeit nicht auffinden können und glaubte daher, das Aluminium sei ein den Pflanzenorganen fremdes Element, bis 1847 durch den Fürsten Salm-Horstmar die Aufmerksamkeit auf die schon früher von Berzelius beobachtete relativ reichliche Gegenwart von Thonerde in der Asche von

Lycopodium-Arten gelenkt wurde. Ein constantes, wenigstens mehr als spurenweises allgemeines Auftreten derselben in den Pflanzen ist nicht wahrscheinlich; das in dieser Beziehung anomale Verhalten der Lycopodien, in denen man sie gefunden hat, steht mit der gleichfalls anomalen Säureabsonderung durch die Wurzeln dieser Pflanzen im Zusammenhang, ebenso wie umgekehrt das Fehlen von Aluminiumverbindungen unter den löslichen Bestandtheilen der fruchtbaren Bodenarten ein beachtenswerther Umstand ist. Dem thierischen Körper ist das Aluminium noch mehr als der Pflanzenwelt ein fremdes Element.

Die Darstellung des Aluminiums kann auf verschiedene Weise geschehen: durch Hinüberleiten der Dämpfe von Chloraluminium über erhitztes Kalium oder Natrium, durch elektrolytische Zersetzung von geschmolzenem Natrium-Aluminiumchlorid oder durch Zersetzung der letzteren Verbindung mittelst Natrium. Im größeren Maßstabe wird es jetzt aus dem Kryolith, $3\,NaFl + AlFl_3$, dargestellt.

Das Aluminium hat entschiedenen Metallglanz und andere den Metallen zukommende Eigenschaften; die Farbe ist weiß mit einem schwach bläulichen Schimmer; an der Luft hält es sich unverändert, wie schon aus der Dauerhaftigkeit des Ansehens der Schmuckgegenstände hervorgeht, zu denen es vielfach verarbeitet wird. Frisch gegossen ist es weich wie reines Silber und von 2,56 spec. Gewicht; nach dem Walzen oder Hämmern ist es bedeutend härter, etwa dem Eisen nahe kommend und das spec. Gewicht auf 2,67 erhöht; diese Härte und Zähigkeit neben dem geringen spec. Gewichte und dem metallischen Glanze überraschen uns, wenn wir ein massives Stück in die Hand nehmen, im Gegensatze zu dem großen spec. Gewichte der im Uebrigen ähnliche äußere Eigenschaften darbietenden gewöhnlichen Metalle. Es läßt sich leicht zu Draht ausziehen, auch in dünne Blätter von der Dicke etwa des unächten Blattgoldes auswalzen. Der Wärmeausdehnungscoëfficient ist etwas größer als derjenige des Zinks; das Elektricitätsleitungsvermögen ungefähr halb so groß als dasjenige des Silbers oder Kupfers; die spec. Wärme = 0,2143. Das käufliche Aluminium ist nicht rein, es enthält gewöhnlich 1 bis 3 Procent Silber und etwas Silicium. Es legirt sich mit andern Metallen und macht diese meistens spröder und härter; von Kupfer, welches nur 1 Procent Aluminium enthält, rühmt man, daß es härter und zäher als reines Kupfer und dabei dehnbar sei. Die schon erwähnte Dauerhaftigkeit des Aluminiums an der Luft beweist, daß es bei gewöhnlicher Temperatur weder von feuchtem Sauerstoff, noch von Schwefelwasserstoff afficirt wird; auch in der Hitze oxydirt es sich nur oberflächlich, dünnes Blattaluminium aber, bis zum Glühen erhitzt, verbrennt in Sauerstoffgas mit starkem Glanze und solcher Hitzeentwickelung, daß die gebildete Thonerde schmilzt; dieselbe Form des Metalls verbrennt mit weißem Lichte auch in Chlorgas, wenn die Entzündung durch etwas unächtes Blattgold vermittelt wird, welches an dem in das Chlor gebrachten Blattaluminium applicirt war; Schwefel dagegen läßt sich über Aluminium abdestilliren, ohne sich damit zu verbinden. Auf Wasser wirkt massives Aluminium bei gewöhnlicher Temperatur nicht;

dünnes Blattaluminium zersetzt aber das Wasser langsam bei 100° unter Wasserstoffentwickelung. Von wässerigen Alkalien wird das Metall schon bei gewöhnlicher Temperatur stark angegriffen; es bildet sich dabei Alkali-Aluminat und ein dem sich lösenden Aluminium entsprechendes Quantum Wasserstoffgas. Von Säuren wird es verhältnißmäßig weniger afficirt: verdünnte oder concentrirte Salpetersäure, auch verdünnte Schwefelsäure wirken in der Kälte nicht darauf, wohl aber Salzsäure; in concentrirter Schwefelsäure löst es sich beim Erwärmen unter Bildung von schwefelsaurem Aluminium und Schwefligsäure-Anhydrid, in wässeriger Schwefelsäure löst es sich beim Erwärmen unter Entwickelung von Wasserstoff. Schmelzender Salpeter wirkt erst in der Temperatur darauf, wo er anfängt alkalisch zu werden.



Aluminiumoxyd, Al_2O_3.

Thonerde, Alaunerde.

§. 289. Die Thonerde ist das einzige bekannte Oxyd des Aluminiums. In der Natur findet sie sich selten frei, dagegen als hervorragender Bestandtheil der wichtigsten Silicat-Mineralien so allgemein und so massenhaft verbreitet, daß sie hierin nur von der Kieselerde übertroffen wird. Außerdem kommen aber auch noch andere Thonerdeverbindungen unter den Mineralien vor, besonders Aluminiumhydroxyd, nächstdem schwefelsaures, auch phosphorsaures Aluminium ꝛc. Die verschiedenen Formen, unter denen die an keinen andern Körper chemisch gebundene Thonerde als Mineral vorkommt, faßt man mineralogisch im Korundgeschlechte zusammen. Es gehören dahin: der Saphir, der Rubin, der edle und gemeine Korund als deutlich krystallisirte und der Smirgel als körnig derbe oder erdige Form. Die drei ersten gehören zu den werthvollsten Edelsteinen, was neben dem relativ seltenen Vorkommen hauptsächlich in den dem Diamanten nahestehenden physikalischen Eigenschaften begründet liegt: die krystallisirte Thonerde ist nächst dem Diamanten der härteste Körper, auch zeichnet sie sich durch hohes Lichtbrechungsvermögen und starken Glanz aus; sie krystallisirt gewöhnlich in Pyramiden und Säulen, deren Grundform ein spitzes Rhomboëder des 3- und 3gliedrigen Systems ist; das spec. Gewicht variirt je nach der Reinheit von 3,5 bis 4,05. Der Saphir ist entweder farblos oder schön blau; die farblosen Varietäten haben zu Linsen geschliffen einen besonderen Werth wegen des durch das starke Lichtbrechungsvermögen bedingten großen Focalabstandes. Die schön rothen Abänderungen nennt man Rubin (nicht zu verwechseln mit dem Spinell-Rubin, d. i. der schön hochrothen Varietät des Spinells, welcher seiner Zusammensetzung nach ein Magnesium-Aluminat ist), die gelben orientalische Topase, die violetten orientalische Amethyste; die minder rein gefärbten wenig oder nicht durchscheinenden heißen Korund. Diese Edelsteine kommen in Basalten und älteren Gebirgsarten vulkanischen

Ursprungs, sowie in dem von solchen ursprünglichen Lagerstätten stammenden Schuttboden und Flußsande vor. Der Smirgel unterscheidet sich vom Korund durch mindere Reinheit, schmutzige mehr oder minder dunkle Färbung und körnige Struktur oder derbe Beschaffenheit. Er findet sich hauptsächlich im Glimmerschiefer und Chloritschiefer. Wegen seines minder seltenen, an einzelnen Orten (z. B. Wothri und Peretro auf Naxos, Smyrna, Granada, Grönland, im sächs. Erzgebirge) sogar reichlichen Vorkommens eignet er sich zu technischem Gebrauche; wobei seine Härte nutzbar gemacht wird zum Schleifen oder Poliren von Edelsteinen, Glas und Metallen.

Künstlich stellt man Thonerde dar durch Glühen des Hydroxyds oder des Ammoniakalauns. Krystallinisch und mit allen charakteristischen Eigenschaften des Korunds läßt sie sich u. a. durch Einwirkung von glühendem Kalk auf den Dampf des Chloraluminiums erhalten. Das aus dem Hydroxyd dargestellte Produkt ist weiß und läßt sich, wenn nur schwache Glühhitze darauf gewirkt hatte, leicht zu einem trockenen zarten Pulver zerreiben; hatte nur der zur Austreibung des Wassers nöthige Hitzegrad eingewirkt, so nimmt der Rückstand unter Wärmeentwickelung wieder 1 Mol. Wasser auf. Durch heftiges Glühen sintert die künstliche Thonerde zu einer harten Masse zusammen, welche am Stahl Funken giebt und Glas ritzt; in der Hitze des Knallgasgebläses schmilzt die natürliche gleichwie die künstliche Thonerde und erscheint nach dem Erkalten als ein gelbliches, durchsichtiges Glas von krystallinischer Struktur und der Härte des Korunds.

Die Thonerde ist vollkommen in Wasser unlöslich, geruch- und geschmacklos; von Säuren wird sie um so weniger angegriffen, je mehr sie durch gesteigerte Hitzegrade korundartig geworden war; das aus dem Hydroxyd durch mäßig starkes Glühen erhaltene pulverförmige Produkt löst sich allmälig in heißer Salzsäure und Schwefelsäure, noch leichter in schmelzendem, saurem-schwefelsaurem Kalium oder Natrium, in schmelzendem Alkalihydrat oder kohlensaurem Alkali, letzteres unter Entwickelung von Kohlensäure.

§. 290. Aluminiumhydroxyd (Thonerdehydrat). Durch ätzende oder kohlensaure Alkalien, ebenso durch alkalische und kohlensaure Erden wird aus der wässerigen Lösung eines Aluminiumsalzes Thonerdehydrat als farblose, sehr voluminöse, bald schwammige, bald mehr gallertartige Masse gefällt; war zugleich Phosphorsäure in der Lösung, so besteht der Niederschlag aus einem Gemisch von Thonerdehydrat und dem diesem im äußern Verhalten ähnlichen phosphorsauren Aluminium, resp. aus letzterem allein, sofern eine entsprechende Menge von Phosphorsäure vorhanden war. Aus einer Lösung von schwefelsaurem Aluminium wird ein Thonerdehydrat gefällt, welches schwefelsäurehaltig ist, oder auch als ein mehr oder minder basisch schwefelsaures Aluminium angesehen werden kann; namentlich gilt dies von der durch Ammoniak bewirkten Fällung; digerirt man den durch kohlensaures Kalium oder Natrium erhaltenen Niederschlag einige Zeit mit der Flüssigkeit, worin das Fällungsmittel noch vorwaltet, so entzieht dieses der Thonerde den

größten Theil der Schwefelsäure; um den Niederschlag ganz frei davon und zugleich von der fest adhärirenden mehr oder minder großen Portion kohlensauren Alkalis, also ein reines Aluminiumhydroxyd zu erhalten, muß man ihn, nachdem er ausgewaschen ist, wieder in Salzsäure lösen, diese Lösung mit Ammoniak übersättigen, den Niederschlag auswaschen und trocknen. Das aus wässeriger Lösung gefällte Thonerdehydrat zeigt in dem äußern Habitus, auch in dem Grade der Löslichkeit in schwachen Säuren, Modificationen je nach der Concentration der Lösung, aus welcher es gefällt war, ebenso nach der bei der Fällung obwaltenden oder nachher darauf einwirkenden Temperatur und nach anderen Umständen. Beim Trocknen schwindet der aus höchst fein zertheilten amorphen Partikelchen bestehende Niederschlag, welcher selbst unter dem Mikroskope ähnlich wie gallertartige Kieselsäure und andere Körper dieser Art keine bestimmt geformte Aggregation erkennen läßt, zu einer durchscheinenden oder weißlichen zerreiblichen Masse von verhältnißmäßig geringem Volumen; bei 100° getrocknet zeigt der Rückstand die Zusammensetzung $Al(OH)_3$. Von derselben Zusammensetzung ist das mit dem Namen Hydrargillit bezeichnete Mineral, welches, wenn es phosphorsäurehaltig ist, auch Gibbsit genannt wird; es erscheint in regelmäßigen sechsseitigen Säulen krystallisirt und ist in Säuren relativ schwerer löslich. Auch das aus der Auflösung in wässerigem Kali oder Natron durch Salmiak gefällte Thonerdehydrat ist so zusammengesetzt; ferner dasjenige, welches sich aus jener Lösung bei ihrer Aufbewahrung in Flaschen oder an der Luft langsam abscheidet; letzteres bildet kleine warzenförmig oder zu zusammenhängenden Krusten vereinigte Krystallkörner und wird von Säuren wenig angegriffen. Wird dies Hydroxyd vorsichtig erhitzt, so spaltet es sich in Wasser und ein Hydroxyd von der Zusammensetzung Al O. OH, welches auch als Mineral unter dem Namen Diaspor vorkommt, so benannt, weil es beim Erhitzen heftig zerknistert, wobei es zu glänzenden Schüppchen zerfällt. — Aus dem Umstand, daß bei der Behandlung von Thon, Lehm und Ackererde mit wässerigen Säuren ein mehr oder minder großer Theil der Gesammtmenge von Thonerde, welche das Gemisch enthält, aufgelöst und aus diesen Erdgemischen auch durch wässeriges Kali oder Natron neben Kieselsäure immer etwas Thonerde ausgezogen wird, könnte man vermuthen, daß Thonerdehydrat darin enthalten, dasselbe also ein allgemeiner und gewöhnlicher Bestandtheil der Ackererden sei, es ist jedoch schwer nachzuweisen, ob die gelöste Thonerde oder auch nur ein Theil derselben als bloßes Thonerdehydrat vorhanden oder an Kieselsäure gebunden war; wir werden beim Thon auf diese Frage noch wieder zurückkommen müssen.

Das auf gewöhnliche Weise aus Aluminiumsalzen durch Alkalien oder aus der Lösung in überschüssigem Alkali durch Salmiak gefällte Thonerdehydrat ist in reinem Wasser unlöslich, ebenso in salmiakhaltigem Wasser und in solchem, welches kohlensaures Ammonium oder Schwefelammonium enthält, durch Aetzammoniak aber kann etwas Thonerde in Lösung erhalten werden, und zwar um so mehr, je weniger daneben Salmiak, kohlensaures Ammonium oder Schwefelammonium zugegen ist;

versetzt man daher eine neutrale Thonerdelösung mit Ammoniak, so verschwindet von dem zuerst hervorgebrachten Thonerdehydrat-Niederschlage bei fernerer Uebersättigung des Gemisches mit Ammoniak um so mehr, je größerer Ueberschuß von jenem angewandt wird; kocht man die von dem ungelöst gebliebenen Thonerdehydrat abfiltrirte Flüssigkeit, so scheiden sich allmälig Flocken von Thonerdehydrat daraus ab, bis nach vollständiger Verjagung des Ammoniaks alle gelöst gewesene Thonerde gefällt ist; ein großer Theil derselben wird aus der Lösung auch durch Zusatz von Salmiak, Schwefelammonium oder kohlensaurem Ammonium abgeschieden.

Neben dem gewöhnlichen in Wasser unlöslichen Aluminiumhydroxyde existiren noch zwei unter sich wesentlich verschiedene lösliche Thonerde-Modificationen. Die erste Modification bildet sich aus essigsaurem Aluminium, welches man dadurch erhält, daß man die Auflösung von schwefelsaurem Aluminium mit einer zur Zersetzung gerade ausreichenden Menge essigsauren Bleis versetzt und die vom schwefelsauren Blei abfiltrirte Lösung schnell bei einer nicht über + 38° gehenden Temperatur eindampft. Löst man den Rückstand in Wasser und erwärmt ihn längere Zeit auf 100°, so entweicht der größte Theil der Essigsäure, ohne daß sich Thonerde ausscheidet. Eine solche Lösung von Thonerde nun zeichnet sich dadurch aus, daß sie durch Mineralsäuren und die meisten organischen Säuren, ferner durch die Alkalien, viele Neutralsalze und die Decocte von Farbehölzern zum Coaguliren gebracht wird; in dieser coagulirten Form ist sie schon nach ihrem äußern Verhalten, nämlich eine mehr gallertartige als voluminös flockige Beschaffenheit, und besonders dadurch von dem gewöhnlichen Thonerdehydrat verschieden, daß das Coagulum sich nicht in stärkeren Säuren unmittelbar, sondern erst bei längerer Einwirkung und beim Erhitzen löst, wobei ebenso wie durch längere Einwirkung von Aetzkali gewöhnliche Thonerde daraus wird. Bei 100° getrocknet ist diese lösliche Modification des Aluminiumhydroxyds nach der Formel $Al_2 O_5 H_4$ zusammengesetzt.

Die andere lösliche Modification des Thonerdehydrats erhält man, wenn man unlösliches Aluminiumhydroxyd in Chloraluminiumlösung auflöst und der Dialyse unterwirft. Das Aluminiumsalz diffundirt durch die dialysirende Membran, während in dem Dialysator eine Lösung von Aluminiumhydroxyd zurückbleibt. Die so erhaltene Lösung ist sehr zum Coaguliren disponirt; eine reine, selbst verdünnte Lösung bleibt höchstens einige Tage lang flüssig; die Coagulirung erfolgt schnell durch die geringsten Mengen von Salzen oder Ammoniak, ebenso durch Säuren, wenn die zugesetzte Säuremenge nicht ausreicht, ein lösliches Aluminiumsalz zu bilden; ferner durch Gummi oder Caramel, nicht aber durch Zusatz von Alkohol oder Zucker. Eine 0,5 Procent Thonerde enthaltende Lösung kann noch, ohne zu gelatiniren, gekocht werden; wird sie aber auf ungefähr die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingedampft, so coagulirt sie plötzlich; Lackmuspapier wird von der Lösung schwach gebläut, dabei findet aber Coagulirung statt; diese wird überhaupt auch durch Pflanzenfaser bewirkt, weshalb auf Leinwand und Baumwolle

durch Eintauchung in eine solche Lösung Thonerde niedergeschlagen und in der zur Bindung von Farbstoffen geeigneten Weise befestigt wird.

Die Thonerde ist eine schwache Basis und steht darin nicht nur den Alkalien und alkalischen Erden, sondern auch vielen Oxyden der Schwermetalle bedeutend nach; ihre löslichen Salze reagiren sauer; der Geschmack der Lösung ist säuerlich zusammenziehend und schwach süßlich. Diejenigen Aluminiumsalze, deren Säure in der Hitze flüchtig ist, zersetzen sich beim Glühen, so daß nach dem Entweichen der Säure Thonerde zurückbleibt. Man kennt zwei Arten von Aluminiumsalzen, je nachdem sie sich von der Gruppe $Al(OH)_3$ oder $AlO.OH$ herleiten. Die erstere ist ihrer Zusammensetzung nach eine dreisäurige Basis und kann also drei Reihen von Salzen bilden; die Salze der zweiten Gruppe werden hauptsächlich als basische bezeichnet. Die (nicht basischen) Verbindungen des Aluminiums mit den gewöhnlichen unorganischen Säuren, außer Kieselsäure, Phosphorsäure und Borsäure, sind in Wasser löslich, viele derselben auch krystallisirbar. Sehr disponirt ist die Thonerde, unlösliche basische Salze zu bilden, dieselben entstehen vielfach schon durch Erhitzen der wässerigen Lösung des neutralen Salzes oder durch partielle Beimischung einer stärkeren Basis.

Gegen die Alkalien und alkalischen Erden verhält sich das Aluminiumhydroxyd sowohl auf nassem wie auf feurig flüssigem Wege wie eine Säure. Seine Verbindungen mit basischen Oxyden, die sogenannten Aluminate, werden in einem besonderen Abschnitte zu besprechen sein.

Eine besondere Art von unlöslichen Verbindungen, zu der räthselhaften Kategorie von Stoffcombinationen gehörig, welche der Bedingung ihres Entstehens und Bestehens nach an der Grenze nur mechanischer Adhäsion und chemischer Affinitätswirkung stehen, verdient um so mehr unsere Aufmerksamkeit, als die in agronomischer Beziehung wichtige Silicatverbindung der Thonerde, der Thon, durch ein ähnliches Verhalten eine höhere Bedeutung als Bodengemengtheil hat. Wir erinnern uns zunächst der oben bereits erwähnten Eigenschaft des Thonerdehydrats, bei seiner Fällung durch stärkere Basen einen Theil der Schwefelsäure oder anderer Säuren, womit die Thonerde verbunden war, festzuhalten, ebenso einen Theil des Fällungsmittels; nicht minder reißt sie auch von andern in der Lösung enthalten gewesenen Substanzen, welche unter den obwaltenden Umständen in dem Flüssigkeitsgemisch gelöst geblieben sein würden, mehr oder weniger mit nieder, z. B. Magnesia, welche als salmiakhaltige Lösung durch Ammoniak nicht gefällt wird, aber stets in den aus solcher Lösung durch Ammoniak hervorgebrachten Thonerdehydratniederschlägen enthalten ist, wenn neben dem Aluminiumsalze ein Magnesiumsalz in der Lösung enthalten war. Umgekehrt wird Thonerde aus ihren Lösungen durch feste Körper, namentlich organische Substanzen, gefällt, indem sie sich mit denselben verbindet; dies ist z. B. von Seiten der Pflanzenfaser der Fall, wenn dieselbe mit einer Auflösung von essigsaurem Aluminium getränkt wird; unlösliche Albuminatverbindungen oder zu verwandten Kategorien gehörige stickstoffhaltige Substanzen, z. B. Wolle und Seide, können die Thonerde sogar aus deren Verbindung mit stärkeren Säuren

als Essigsäure abscheiden. Es beruht hierauf die für die Färbereitechnik wichtige Benutzung der Aluminiumsalze als sogenannte Beizmittel, um nämlich in den Fasern der zu färbenden Zeuge Thonerde zu befestigen, mittelst deren die so angebeizten Zeuge disponirt sind, Farbestoffe aus Lösungen aufzunehmen, so daß die Farbe nachher der auflösenden Wirkung des Wassers widersteht. Die Darstellung der Fabrikate mittelst Thonerde beruht darauf, daß der gelöst gewesene Farbestoff an Thonerdehydrat festgebunden wird, welches aus der gemeinschaftlichen Lösung gefällt wird. Vermischt man Thonerdehydrat mit Auflösungen von humosen Stoffen, so entzieht es dieselben der Flüssigkeit in derselben Weise wie andere aufgelöste organische Farbstoffe; es macht sie unlöslich, indem es sich damit verbindet. Dasselbe geschieht, wenn ein aufgelöstes Aluminiumsalz mit der alkalischen Lösung eines Humusgemisches versetzt wird; die von dem gebildeten Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit erscheint farblos. Wenn daher Thonerdehydrat oder lösliche Aluminiumsalze in einem humosen Erdgemische enthalten sind, so können sie dem Auftreten löslicher Humusverbindungen entgegenwirken oder dasselbe wenigstens beschränken; ebenso läßt sich annehmen, daß der unlösliche Theil der Humusgemische im Boden das Auftreten löslicher Aluminiumverbindungen verhindern hilft.

Verbindungen des Aluminiums mit Schwefel und den Halogenen.

§. 291. Schwefelaluminium, Al_2S_3, bildet sich, wenn Thonerde in Schwefelkohlenstoffdampf bis zum Weißglühen erhitzt wird; es ist eine weiße, glasige Masse, die sich mit Wasser und an feuchter Luft in das Hydroxyd und Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus letzterem Verhalten ist es auch erklärlich, daß durch Schwefelammonium aus der Lösung eines Aluminiumsalzes nicht Schwefelaluminium, sondern Aluminiumhydroxyd gefällt wird.

Aluminiumchlorid, Chloraluminium, $AlCl_3$, bildet sich durch directes Zusammentreten der Bestandtheile, und zwar unter Verbrennungserscheinungen, wenn man das Aluminium in fein vertheilter Form in eine Chloratmosphäre bringt. Aus der wässerigen Lösung kann es durch Entfernung des Wassers nicht dargestellt werden, da es sich, wenn die letzten Antheile Wasser durch Erhitzung abgeschieden werden, mit diesem zu Thonerde und sich verflüchtigender Salzsäure umsetzt. Um es aus Thonerde zu erhalten, läßt man auf ein stark glühendes Gemisch derselben mit Kohle (mit Hülfe von Stärkekleister zu Kugeln geformt und dann geglüht) trocknes Chlorgas einwirken; das Chloraluminium verdichtet sich in der Vorlage (theils auch in den kälteren Theilen des Destillationsgefäßes) und wird durch nochmaliges Sublimiren über erhitztes Eisen gereinigt. Im ganz reinen Zustande bildet es eine weiße krystallinische Masse oder farblose hexagonale Tafeln. Es sublimirt leicht, ohne vorher zu schmelzen. An der Luft zersetzt es sich mit dem atmosphärischen Wasserdampfe, raucht daher etwas und riecht nach Salzsäure. Wird das Metall oder das Oxyd in Salzsäure gelöst, so enthält die

Lösung die Verbindung $Al Cl_3 + 6 H_2 O$, welche sich beim Verdunsten als farblose, zerfließliche Krystalle absetzt; beim Erhitzen zersetzen sich die Krystalle in Salzsäure, Thonerde und Wasser. Außer in Wasser ist das Salz auch leicht in Alkohol löslich.

Bei der chemischen Untersuchung von Ackererden, Mergelarten und andern agronomisch oder technisch wichtigen Erdgemischen macht die Behandlung dieser Untersuchungsobjekte mit mäßiger Salzsäure einen Haupttheil der vorbereitenden Operationen aus, welche zum Zwecke der quantitativen Bestimmung der wesentlich in Betracht kommenden Stoffe damit vorgenommen werden; es geht hierbei Thonerde als Chloraluminium in Lösung; wird eine solche Lösung eingedampft und der Rückstand zum Trocknen verdampft, darauf bis zur Entwässerung erhitzt, so geht mit dem Chloraluminium die besprochene Zersetzung in entweichende Salzsäure und zurückbleibende Thonerde vor sich; wird nun der Rückstand wieder mit Salzsäure behandelt, um die abgeschiedene Kieselsäure ungelöst zu lassen, so ist darauf zu achten, daß die Einwirkung der Salzsäure stark genug sei, um die bei der angegebenen Behandlung mehr oder minder schwer löslich gewordene Thonerde wieder vollständig in Lösung zu bringen.

Doppelverbindungen des Chloraluminiums mit Chlorkalium oder Chlornatrium, $Al Cl_3 + KCl$ resp. $Al Cl_3 + Na Cl$, entstehen beim Erwärmen von Aluminiumchlorid mit Chlorkalium resp. Chlornatrium.

Fluor-Aluminium-Natrium, $Al Fl_3 + 3 Na Fl$ ist das auf Gneißlagern des westlichen Grönlands reichlich vorkommende Mineral **Kryolith**, dessen als einer Fluorverbindung, ferner bei der Soda- und Aluminiumfabrikation bereits gedacht ist; es krystallisirt in weißen oder durchscheinenden geraden Rectangulärsäulen des rhombischen Systems von 2,96 spec. Gewicht; schmilzt noch über der Glühhitze; die Schmelzbarkeit vermindert sich beim Erhitzen unter Luftzutritt, indem Fluorwasserstoffsäure entweicht.

Verbindungen des Aluminiums mit sauerstoffhaltigen Säuren.

§. 292. Schwefelsaures Aluminium, $(SO_4)_3 Al_2 + 18 H_2 O$, kommt im Thonschiefer, Blauschiefer und manchen Braunkohlenlagern vor, und führt als Mineral den Namen Haarsalz. Zu technischer Verwendung statt des durch seinen Kaligehalt theuren Alauns wird es im Großen künstlich dargestellt durch Erhitzen von Thon und Schwefelsäure. Soll es rein sein, so verschafft man es sich am besten durch Auflösen von Thonerdehydrat in der entsprechenden Menge wässeriger Schwefelsäure und Eindampfen der Lösung bis zur Krystallisation. Aus der heiß gesättigten Lösung krystallisirt es beim Erkalten in weichen Nadeln und Blättchen; das natürliche Salz bildet krystallinisch körnige Massen oder parallel faserige Efflorescenzen; es ist luftbeständig, löst sich in 2 Th. Wasser, wenig in Alkohol, schmeckt herbe sauer, bläht sich beim Erhitzen auf, indem es das Krystallwasser verliert. Das entwässerte

Salz ist eine schwammige Masse von 2,74 spec. Gewicht, verliert bei starkem Glühen ohne zu schmelzen die Säure, so daß reine Thonerde zurückbleibt; bei minder hoher Temperatur vollendet sich diese Zersetzung in einem Strom von Wasserstoffgas.

Verschiedene andere basische unlösliche Salze kommen theils in der Natur vor, theils lassen sie sich künstlich darstellen durch Digeriren des neutralen Salzes mit dem Hydroxyd oder indem man die Lösung des neutralen Salzes mit einer ungenügenden Menge Ammoniak versetzt. Unter den Mineralien ist noch zu nennen der Aluminit, $SO_4 (Al O)_2 + 9 H_2 O$.

Unter den in Wasser löslichen Bestandtheilen saurer Humusgemische findet man zuweilen schwefelsaures Aluminium; von solchen Modererden ist mit Bestimmtheit anzunehmen, daß sie auf den Acker gebracht diesen mehr oder minder unfruchtbar machen, da das lösliche Aluminiumsalz durch kohlensaures Calcium nur theilweise zersetzt oder überhaupt durch die im fruchtbaren Boden sich vorfindenden Bedingungen unlöslich gemacht wird. Man hat also alle Ursache, bei der chemischen Untersuchung von Modererden, welche als Düngungs- oder Meliorationsmittel dienen sollen, darauf besonders zu achten, ob schwefelsaures Aluminium oder auch nur die Bedingung seines Entstehens darin enthalten ist.

§. 293. Die Alaune. So nennt man Doppelverbindungen von Schwefelsäure mit Aluminium und Kalium, Natrium oder Ammonium. Der Ausdruck wird aber auch in weiterem Sinne für correspondirende Verbindungen gebraucht, in denen das Aluminium des gewöhnlichen Alauns durch das gleichwerthige Eisen oder Chrom vertreten ist, so daß wir Thonerdealaun von Eisen- und Chromalaun unterscheiden. Im engeren Sinne des Wortes bedeutet das Wort Alaun, zum Unterschied von Natron- und Ammoniakalaun auch Kalialaun genannt, das neutrale schwefelsaure Aluminium-Kalium. Was die Zusammensetzung der Alaune betrifft, so haben sie die allgemeine Formel: $(SO_4)_2 MA + 12 H_2 O$, worin M bedeutet Eisen, Mangan, Aluminium oder Chrom, A aber ein Alkalimetall oder Ammonium.

Der Kalialaun, $(SO_4)_2 Al K + 12 H_2 O$, kommt in der Natur ziemlich häufig vor, besonders als Efflorescenz auf schwefelkieshaltigen thonigen oder feldspathigen Gesteinen, als Produkt brennender Steinkohlenlager und in der Nähe von Vulkanen, also überhaupt unter Umständen, wo die Bedingungen der Bildung von Schwefelsäure neben thonerde- und kalihaltigen Mineralien gegeben sind. Ueberall da, wo sich größere Mengen von Schwefelkies (zweifach Schwefeleisen $Fe S_2$) finden, bildet sich durch Oxydation desselben schwefelsaures Eisenoxydul, welches durch weitere Oxydation in ein basischeres Salz und freie Schwefelsäure sich umsetzt. Durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Thonerdehydrat, welchem sie bei ihrer Entstehung begegnet, oder auf Aluminiumverbindungen, auf welche sie unter den obwaltenden Umständen zersetzend einwirkt, entsteht schwefelsaures Aluminium; sind daneben lösliche oder durch Schwefelsäure aufschließbare Kaliumverbindungen vorhanden, so sind die Materialien zur Alaunbildung gegeben; in Bezug

auf die Kaliumverbindungen ist noch daran zu erinnern, daß von dem Feldspath her, aus welchem der Thon gebildet ist, letzterer immer einen gewissen, wenn auch kleinen Theil des Kalis zurückbehält; meistens bieten aber die zur Alaunfabrikation dienenden Erdgemenge bei weitem nicht die nöthige Menge von Kali dar, um den Gehalt ihres Extraktes an schwefelsaurem Aluminium zur Bildung des Alauns zu ergänzen, es ist daher ein entsprechender Zusatz von Kaliumverbindungen nöthig. Zu den natürlich vorkommenden Materialien der Alaunfabrikation, welche die nöthigen Bestandtheile oder schon fertigen Alaun einschließen, gehören manche vulkanische Laven, z. B. diejenigen an der Solfatara bei Neapel. Ein gleichfalls vulkanischen Gegenden angehörendes Material ist der Alaunstein (Alunit), ein krystallinisches basisch schwefelsaures Aluminium-Kalium von der Zusammensetzung SO_4 (Al O) K + SO_4 $(Al\,O)_2$ + 3 H_2 O und auf Gängen und Druſenräumen im Alaunfels vorkommend; der letztere entsteht noch fortwährend in vulkanischen Gegenden durch Zusammenwirken von schwefliger Säure und atmosphärischer Luft auf trachytisches also feldspathreiches Gestein, so z. B. in der Solfatara bei Neapel und zu Tolfa bei Civita-Vecchia. Durch Rösten wird aus dem basisch schwefelsauren Aluminium dieser Materialien $^2/_3$ der Thonerde ausgeschieden und neutrales Salz gebildet; nachdem die so behandelte Masse unter fortwährender Feuchterhaltung einige Monate in gemauerten Behältern gelegen und sich dabei in einen röthlichen Schlamm verwandelt hat, wird dieser mit heißem Wasser extrahirt und bis zur Krystallisation eingedampft; der von etwas adhärirendem Eisenoxyd aus dem Schlamme röthlich gefärbte sogenannte römische Alaun ist nicht oktaëdrisch wie der gewöhnliche Alaun, sondern vorwaltend würflig krystallisirt und wegen seiner Güte geschätzt. Der meiste Alaun wird aus Alaunerz (Alaunerde) gewonnen; dieses ist der Hauptsache nach ein inniges Gemenge von einem magern Thon mit Braunkohle und äußerst fein vertheiltem Schwefelkies; es gehört zu der Abtheilung der Tertiärformation, welche aus übereinanderliegenden durch ruhigen Absatz aus Wasser entstandenen Schichten von Sandstein, Braunkohlen, plastischem Thon und Alaunerz besteht; schwefelsaures Aluminium bildet sich darin, nachdem es auf Haufen gebracht der Einwirkung der atmosphärischen Luft ausgesetzt wird, wobei der oben angedeutete Vorgang stattfindet. Für uns hat dieser Vorgang das Belehrende, daß wir daraus ersehen, wie durch Einwirkung der Luft auf solche Erdgemische, in denen sich lösliche Eisen- und Aluminiumsalze bilden, in ersteren das Eisen zuletzt seinen Löslichkeitszustand verliert, und dadurch für die Vegetation unschädlich wird, zumal wenn darunter kohlensaures Calcium enthalten ist, welches die freie Schwefelsäure bindet, während die Thonerde unter denselben Umständen löslich bleibt. Der Alaunschiefer ist eine schwefelkieshaltige Abänderung des kohligen Thonschiefers; er kommt in geschichteten Lagern von bedeutender Mächtigkeit im Thonschiefer des Uebergangsgebirges vor; um ihn auf Alaungewinnung zu verarbeiten, wird er ebenso wie die festeren und schwefelkiesreichen Alaunerze vor dem Zusammenbringen auf Verwitterungshaufen geröstet.

Eigenschaften des Alauns. Der Alaun krystallisirt im regulären System und zwar gewöhnlich in Oktaëdern, dergleichen man unter den käuflichen Erzeugnissen der Alaunfabriken leicht in schönen und großen Repräsentanten haben kann; die Neigung würflig zu krystallisiren, wie es beim römischen Alaun der Fall ist, scheint durch einen wenn auch geringen Ueberschuß von Alkali bedingt zu sein. Die Krystalle sind farblos, haben muschligen Bruch, das spec. Gewicht 1,724; an trockner Luft verliert der Alaun schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas Krystallwasser und verwittert oberflächlich; der Wasserverlust steigert sich beim Erwärmen mit Zunahme der Temperatur dahin, daß bei 61° Zweidrittel des Krystallwassers, bei 120° Fünfsechstel entweichen und bei 200° die vollständige Entwässerung stattfindet; erhitzt man die Krystalle schnell auf 92°, so beobachtet man ein Schmelzen des Salzes in dem Krystallwasser; der durch Erhitzen entwässerte Alaun, Alumen ustum, ist eine trockene, poröse, leicht zerreibliche Masse, welche aus der Luft einen großen Theil des Krystallwassers allmälig wieder aufnimmt. In der Weißglühhitze verliert der Alaun so viel Schwefelsäure, daß der Rückstand ein Gemisch von Thonerde und schwefelsaurem Kalium ist; die freiwerdende Schwefelsäure entweicht theils als Anhydrid, theils zersetzt sie sich in schweflige Säure und Sauerstoff. Durch Glühen eines Gemenges von Alaun und Kohle entsteht ein vermöge seines Gehaltes an fein vertheiltem Schwefelkalium pyrophorisches Produkt. Der Alaun löst sich bei 12,5° in 13,3, bei 21° in 8,2, bei 25° in 4,5, bei 37,5° in 2,2, bei 50° in 2, bei 62,5° in 0,4, bei 85° in 0,1 Wasser; die bei 8° gesättigte Lösung hat das spec. Gewicht 1,045; die wässerige Lösung schmeckt säuerlich-süßlich-herbe und reagirt sauer; in Alkohol ist der Alaun unlöslich, sofern keine freie Säure eintritt, es kann daher aus wässerigen Gemischen, welche die Bestandtheile des Alauns enthalten, ein großer Theil der letzteren durch Vermischen mit Alkohol gefällt und auf diese Weise von andern begleitenden Stoffen getrennt werden.

Der Natronalaun, in der Zusammensetzung und vielen Eigenschaften dem Kalialaun correspondirend, ist minder als dieser zur Krystallisation geneigt und leichter (bei 13° in 2,14 Wasser) löslich.

Der Ammoniakalaun, gleichfalls dem Kalialaun correspondirend, nur an der Stelle des Kaliums NH_4 enthaltend, ist demselben auch in dem Löslichkeitsverhalten ähnlich; hinterläßt starker Glühhitze ausgesetzt reine Thonerde.

§. 294. Phosphorsaures Aluminium. In verschiedenen Gebirgsarten kommen, wenn auch im Allgemeinen nur sparsam, wasserhaltige Verbindungen von Phosphorsäure mit Aluminium vor, welche je nach dem Verhältniß der Hauptbestandtheile oder auch der Gegenwart anderer Substanzen als besondere Mineralien unterschieden und bezeichnet werden. Das neutrale Salz findet sich als Gibbsit von der Zusammensetzung $PO_4\,Al + 4\,H_2\,O$. Von derselben Zusammensetzung ist der gallertartige an der Luft zu einem weißen krümeligen Pulver eintrocknende Niederschlag, welchen man durch Vermischen einer Alaunlösung mit gewöhnlichem phosphorsaurem Natrium erhält. Der Niederschlag ist in

Säuren, mit Ausnahme von Essigsäure, sowie in Kali- und Natronlauge löslich, nicht aber in Ammoniak. — Von andern hierher gehörigen Mineralien, deren Constitution zweifelhaft ist, sind zu nennen der fluorhaltige Wawellit, $2\,(PO_4\,Al) + Al\,(OH)_3 + 5\,H_2\,O$, und der durch Kupfer schön blau gefärbte Kalaït oder orientalische Türkis, $PO_4\,Al + Al\,O.\,OH + 2\,H_2\,O$.

Die Existenz der genannten und einiger anderer nicht näher bezeichneten Mineralien, welche aus phosphorsaurem Aluminium bestehen, legt uns die Frage nahe: ob nicht auch in mehr oder minder häufigen Fällen die Phosphorsäure, welche wir in Ackererden und andern thonerdereichen Fossilien finden, an Thonerde gebunden sei? Die Frage läßt sich bei der geringen Menge Phosphorsäure — gegenüber der Thonerde und andern concurrirenden Stoffen und bei der Complicirtheit der ganzen chemischen Verhältnisse solcher Gemenge weder aus directen Wahrnehmungen noch durch Folgerung aus den bekannten Eigenschaften der concurrirenden Stoffe beantworten, und ist in Bezug auf das phosphorsaure Aluminium vom agronomischen Standpunkte nur noch wieder an die Umsetzung von kieselsaurem Calcium mit phosphorsaurem Aluminium zu phosphorsaurem Calcium und kieselsaurem Aluminium als einen Vorgang zu erinnern, durch welchen man der löslichen Kieselsäure eine vermittelnde Rolle für die Ueberführung der in jener Form unthätigen Phosphorsäure in einen den Pflanzen assimilirbaren Zustand beimessen zu dürfen geglaubt hat.

§. 295. Kieselsaures Aluminium. Die in der Natur vorkommende Thonerde finden wir weit überwiegend an Kieselsäure gebunden und in dieser Gemeinschaft einen Bestandtheil der verbreitetsten und von jeher an den Veränderungen der festen Erdrinde am meisten betheiligt gewesenen Mineralien ausmachend. Um vorläufig die Bedeutung der Combination beider Stoffe für die organische Schöpfung zu würdigen, bedarf es nur der Hinweisung auf den Feldspath als die vorzüglichste Kaliquelle für die Pflanzen und auf den Thon als dasjenige Thonerdesilicat, welches durch seine physikalischen Eigenschaften einem großen und wichtigen Theile der Pflanzenwelt und also indirect auch der Thierwelt und dem Menschen, die äußern Existenzbedingungen herstellen hilft.

Wir beginnen mit den wasserfreien Thonerdesilicaten; unter diesen sind es diejenigen, welche neben der Thonerde keine Alkalien oder andere basische Oxyde enthalten, der Zahl und Bedeutung nach den Thonerde-Alkali-Silicaten weit nachstehend.

Der Andalusit, in Glimmerschiefern, Gneißen, Graniten und Serpentinen vorkommend, ist seiner Zusammensetzung nach $Si\,O_5\,Al_2$; krystallisirt in geraden rhombischen Säulen; härter als Quarz; spec. Gewicht = 3,0 bis 3,2; unschmelzbar vor dem Löthrohr und von Säuren kaum angreifbar. Dieselbe Zusammensetzung hat der Cyanit oder Disthen, in Glimmerschiefern und verwandten Gebirgsarten vorkommend, in monoklinen Säulen krystallisirend; zeichnet sich durch Zähigkeit, großes spec. Gewicht (3,5 bis 3,67), Glasglanz und milchweiße oder bläuliche Färbung aus; phosphorescirt beim Erwärmen.

Der Feldspath. Im engeren Sinne des Wortes versteht man darunter das Aluminium-Kalium-Silicat, auf dessen Zusammensetzung die Formel $Si_3 O_8 Al K$ anwendbar ist. Zugleich begreift man darunter die Mineralien derselben Krystallform, in welchen bei sonst gleicher Zusammensetzung das Kalium theilweise durch Natrium, auch wohl durch Calcium und Magnesium, ein wenigstens nur geringer Theil des Aluminiums durch Eisen vertreten ist. Nach der allgemeinsten Bedeutung werden nicht nur der in einem andern System krystallisirende, in der Zusammensetzung aber dem Kalifeldspath correspondirende Natronfeldspath, sondern zugleich Silicate von mehr oder minder annähernd ähnlicher Zusammensetzung den feldspathartigen Mineralien beigezählt.

Der Kalifeldspath oder Orthoklas. Er gehört zu den wesentlichen, bei unmittelbarer Betrachtung mehr oder minder für das Auge deutlich hervortretenden Gemengtheilen resp. Grundmassen des Granits, Gneißes, Syenites, der Porphyre, Phonolithe und anderer weit verbreiteter Gebirgsarten, ebenso den aus solchen Gebirgsarten durch Zertrümmerung, Verwitterung und Fortfluthung hervorgegangenen secundären Gebilden der mannigfaltigsten Art, unter welchen uns besonders die durch ihre lockere Anordnung und sonstige Beschaffenheit zur Pflanzencultur geeigneten sandig lehmigen Gemische interessiren. Der Name ist älteren, wahrscheinlich bergmännischen Ursprungs und bezieht sich auf vor andern harten krystallinischen Feldsteinen hervortretende Späthigkeit (Spaltbarkeit). Wer sich einmal nur einigermaßen genau die drei Hauptgemengtheile des gewöhnlichen Granits angesehen hat, wird den darin durch meistens fleischröthliche Färbung und die übrigen äußern Charaktere vor dem Quarz und Glimmer ausgezeichneten Feldspath auch in den kleinen abgerundeten Fragmenten des Sandes der Ackererden, des Lehms u. s. w. wiedererkennen und sich dabei seiner chemischen Zusammensetzung, welche ihn als nachhaltige Quelle von Kali für die Gewächse erscheinen läßt, erinnern. Er krystallisirt in monoklinen Säulen; Zwillingskrystalle kommen häufig vor; er zeigt sich vorzugsweise nach der einen Richtung spaltbar, auch nach den beiden andern Richtungen ist der Grad der Spaltbarkeit verschieden; er ist spröde, der Bruch blättrig, die Form der Bruchstücke rhomboidal; der Härte nach steht er zwischen Quarz und Glas; das spec. Gewicht schwankt zwischen 2,5 und 2,58; in den reinsten Abänderungen ist er farblos, glasglänzend und durchsichtig; gewöhnlich ist er durch geringe Beimengungen von Eisenoxyd gefärbt und entweder nur an den Kanten durchscheinend oder ganz undurchsichtig; die vorherrschende Färbung ist die röthliche mit mannigfaltiger Nüancirung in gelb, grau oder grünlich. In der Hitze starken Gebläsefeuers schmilzt er zu einer Masse, welche nach dem Erkalten als blasiges trübes Glas erscheint. Hat man ihn auf diese Weise oder durch Zusammenschmelzen seiner nach richtigem Verhältniß gemengten Bestandtheile auch nicht künstlich krystallisirt erhalten können, so ist doch ein zufälliges Schmelzprodukt von der Krystallform und den übrigen Eigenschaften des Feldspaths an der Vorwand eines Schachtofens beobachtet worden. Bei dieser Gelegenheit möge auf die in neuerer Zeit wieder aufgenommene

Erörterung der Frage über die physikalisch-chemischen Bedingungen, unter welchen die Bildung des Feldspaths und der ihn im Granit ꝛc. begleitenden Mineralien stattgefunden habe, ob namentlich die Annahme des feurig-flüssigen Ursprungs der betreffenden Gebirgsarten mit dem Verhalten der dieselben zusammensetzenden Mineralien noch ferner vereinbar sei? hingewiesen sein. Von Wasser, wässeriger Säure und Alkalien werden Feldspathstücke nicht merklich afficirt, im feinpulverisirten Zustande aber ist er der chemisch-afficirenden und lösenden Einwirkung dieser Flüssigkeiten, ebenso verschiedener Salzlösungen mehr oder minder stark unterworfen. Das große agronomische und geologische Interesse, welches sich an die genauere Kenntniß dieses Verhaltens knüpft, hat zu zahlreichen Versuchen Veranlassung gegeben; diese haben die Zersetzbarkeit des Feldspaths unter der Einwirkung der Atmosphärilien bestätigt, auch im Einzelnen manchen genaueren Aufschluß über die Betheiligung des kohlensäurehaltigen Wassers, des Kalkes, des kohlensauren Calciums, Gypses, Kochsalzes und anderer Salze an der allmäligen Aufschließung der feldspathigen und sonstigen Silicat-Bodengemengtheile gegeben. Wesentlich gesteigert zeigt sich die Wirkung des Wassers auf den Feldspath bei erhöhter Temperatur: Forchhammer hat schon vor längerer Zeit nachgewiesen, daß beim Digeriren von feinem Feldspathpulver mit Wasser in höherer Temperatur sich um so schneller und stärker die alkalische Reaction von dem freigewordenen Kali zeigt, je mehr die Temperatur über 100° gesteigert wird. Die älteren Versuche von Fuchs bezogen sich auf die schon beim Kali erwähnte Freiwerdung des Kalis aus dem Feldspathe, wenn dieser im pulverisirten Zustande mit Kalk gelinde geglüht und dann der Einwirkung des Wassers ausgesetzt wird. Die technischen Unternehmungen zur Darstellung von Kali aus Feldspath auf solchem oder ähnlichem Wege haben, soweit der Handelsverkehr mit den Staßfurter Abraumsalzen und deren Kalipräparaten reicht, einstweilen ihre praktische Bedeutung verloren, müssen aber im Auge behalten werden; jedenfalls wird in Bezug auf das Kali-Bedürfniß der Culturgewächse der Feldspath als Bodengemengtheil und als Bestandtheil des Mergels oder anderer zur Bodenmelioration dienender Erdgemische dauernde Beachtung finden müssen.

Oryktognostisch unterscheidet man verschiedene Arten von Kalifeldspath je nach dem Grade der Reinheit, dem mehr oder minder deutlichen Hervortreten der Krystallinität und anderer Besonderheiten. Adular oder opalisirenden Feldspath nennt man die als ausgebildet krystallinische Massen oder stumpfeckige Stücke in manchen Graniten, Gneißen, Dioriten, auch auf Erzgängen und im Thonschiefer vorkommende Varietät, welche sich durch helles perlmutterglänzendes Aussehen, Glasglanz und Klarheit, mit Uebergängen in zart grauliche oder anderweitige Färbung auszeichnet. Der glasige Feldspath oder Eisspath, in Phonolithen, Doleriten, Basalten, Trachyten, Laven vorkommend, ist nach seinem glasglänzenden Ansehen benannt. Auf den gemeinen Feldspath hat die oben gegebene allgemeine Charakterisirung Anwendung. Im Gegensatze zu den in einzelnen Krystallen oder wenigstens als deutlich krystallinische

Massen auftretenden Feldspatharten nennt man die derben mehr homogen erscheinenden, meist unrein gefärbten, welche die Grundmasse des Porphyrs und Phonoliths ausmachen, Feldstein oder dichten Feldspath, auch Felsit. Ryakolith heißt ein stark natronhaltiger, glasglänzender, von Säuren stark angreifbarer, etwas leichter schmelzbarer Feldspath, welcher im vulkanischen Gebirge, in Laven und Trachyten vorkommt.

Der Albit oder Natron-Feldspath entspricht in der Zusammensetzung dem Kalifeldspath, nur daß das Kalium hier durch Natrium ersetzt ist, hat also die Formel $Si_3 O_8 Al Na$. Der Name bezieht sich darauf, daß an ihm, im Gegensatz zum Kalifeldspath, die weiße Färbung vorherrscht. Der Krystallform nach unterscheidet er sich von diesem, da er in triklinen Krystallen vorkommt; Zwillingskrystallisation vorherrschend; die krystallinischen Massen zeigen blättriges oder strahlig-blättriges Gefüge. Das spec. Gewicht ist = 2,614; in der Härte, dem Grade der Schmelzbarkeit und dem auf Zersetzbarkeit bezüglichen chemischen Verhalten verhält er sich dem Kalifeldspath ähnlich. In der Häufigkeit und Reichlichkeit des Vorkommens dem Kalifeldspath im Allgemeinen nachstehend, gehört der Albit doch zu den relativ häufig und verbreitet vorkommenden Silicat-Mineralien: in manchen Graniten und Gneißen ersetzt er den Orthoklas oder kommt neben ihm darin vor; während der Syenit ein Gemenge von Feldspath und Hornblende ist, nennt man die aus Albit und Hornblende bestehende Gebirgsart Diorit; ebenso correspondirt dem Feldspathporphyr ein Dioritporphyr mit einer Grundmasse, welche aus Diorit besteht. Durch Hinzutreten von etwas Kalium zum Albit, welches eine äquivalente Menge Natrium ersetzt, wird der als besondere Mineralspecies unterschiedene Periklin daraus. Ein Mineral mit noch reichlicherer Vertretung des Natriums durch Kalium hat man Kali-Albit genannt.

§. 296. Unter den in der Zusammensetzung dem Feldspath sich mehr oder minder nähernden Thonerde-Silicat-Mineralien sind einige hier noch zu erwähnen, theils als Beispiele der Mannigfaltigkeit der Verhältnisse, nach welchen sich Kieselerde und Thonerde mit Alkalien und alkalischen Erden zu besonderen Verbindungen combiniren, theils wegen des wissenschaftlichen, besonders geognostischen Interesses, welches sie darbieten.

Der Natron-Spodumen oder Oligoklas, in Graniten, Gneißen, Augit-Porphyren und Basalten vorkommend, stimmt in der Krystallform mit dem Albit überein. Seine Zusammensetzung ist $Si_9 O_{26} Al_4 Na_4$; das Natrium ist theilweise durch Kalium, Calcium und Magnesium vertreten. Der Oligoklas schmilzt viel leichter als Feldspath; spec. Gew. = 2,668; verhält sich gegen chemisch zersetzende Einwirkungen dem Feldspath ähnlich. Triphan oder Lithium-Spodumen hat dieselbe Zusammensetzung und Form, nur ist das Natrium ganz oder theilweise durch Lithium ersetzt. Im Petalit ist ebenfalls Lithium. Leucit, ein in schönen Krystallen des regulären Systems (Trapezoëdern oder Leucitoëdern) auftretendes Mineral, welches älteren Laven, besonders denen des Vesuvs angehört, ist nach der Formel $(Si O_3)_2 Al K$ zusammengesetzt; spec. Gewicht = 2,4

bis 2,5; läßt sich als feines Pulver durch Salzsäure vollständig zersetzen. Der Anorthit (Kalkfeldspath) enthält Calcium, $Si_2\ O_8\ Al_2\ Ca_2$; der Labrador ist anzusehen als eine Verbindung von Anorthit mit Albit.

§. 297. Als eine besondere Gruppe der Thonerde-Silicate sind die granatartigen Mineralien zu erwähnen, repräsentirt durch den als Edelstein allgemein bekannten Granat. Die allgemeine Zusammensetzungsformel dieses Minerals ist $Si_3\ O_{12}\ R_2\ M_3$, in welcher Formel M entweder Calcium oder Magnesium oder Mangan oder Eisen, R Aluminium oder Eisen bedeuten kann. In der gegenseitigen partiellen oder vollständigen Vertretung der genannten einander correspondirenden Elemente ist unter den Granaten eine große Mannigfaltigkeit repräsentirt; man hat sie hiernach in eine Anzahl Unterabtheilungen gebracht, welche nach ihrer Zusammensetzung bezeichnet werden können, z. B. Kalk-Thonerdegranat oder Kalk-Eisengranat ꝛc. Die Granaten sind in der Löthrohrhitze leicht schmelzbar, ihre Krystallform ist regulär, in der Härte übertreffen sie etwas den Quarz; das spec. Gewicht variirt je nach dem Eisengehalte von 3,4 bis 4,3; nach dem Erstarren aus dem geschmolzenen Zustande zeigt sich das spec. Gewicht beträchtlich vermindert, z. B. von 3,9 auf 3,05 oder von 3,63 auf 2,95. Durch Einwirkung der Hitze erleidet der Granat zugleich eine chemische Veränderung, welche bei einigen schon durch Rothglühen herbeigeführt wird, bei andern sich erst nach dem Schmelzen zeigt: während der ursprüngliche Granat durch Säuren nur wenig angegriffen wird, zeigt er sich, nachdem die Hitze hinreichend eingewirkt hat, durch Salzsäure vollständig zersetzbar, wobei Kieselgallerte abgeschieden wird. Die durch Hitzeeinwirkung bewirkte Aenderung der Eigenschaften des Granats gehört zu den Argumenten, welche man gegen die Annahme, daß die ihn häufig einschließenden sogenannten Urgebirgsarten (Granit, Gneiß, Syenit, Glimmerschiefer u. s. w.) Produkte feurigflüssiger Vorgänge seien, beigebracht hat. Der Vesuvian oder Idokras hat dieselbe Zusammensetzung wie der Granat, krystallisirt aber in geraden Quadratsäulen des 4gliedrigen Systems; beide können also als dimorphe Abänderungen derselben Verbindung gelten. Er kommt im Serpentin, körnigem Kalke, Dolomit, Gneiß, Glimmerschiefer, Chloritschiefer und auf Erzlagerstätten vor. In der Härte steht er dem Granat bedeutend nach; das spec. Gewicht ist 3,31 bis 3,45; ebenso wie beim Granat vermindert es sich bedeutend durch Schmelzen; auch zeigt sich in Bezug auf das Verhalten gegen Säuren vor und nach dem Schmelzen dieselbe Verschiedenheit wie beim Granat. Von ähnlicher Zusammensetzung ist auch der sowohl vor als nach dem Glühen durch Salzsäure vollständig zersetzbare Gehlenit. Ferner gehören hierher noch der Epidot, Zoisit u. a.

§. 298. Glimmerartige Mineralien. Der zweiaxige oder Kaliglimmer gehört zu den wesentlichen Gemengtheilen des Granits, Gneißes, Glimmerschiefers ꝛc. und ist aus diesen Gebirgsarten ebenso wie Quarz und Feldspath in allverbreitete, secundäre, sandige und lehmige Bildungen, also auch in Ackererden, übergegangen. Der Hauptsache nach besteht er aus Kali, Thonerde und Kieselsäure, enthält aber immer mehr oder weniger bedeutende Mengen Eisen, Natron, Magnesia, auch wohl

Chrom, und daneben nicht selten Fluor und Wasser. Der Procentgehalt an Kali steigt nicht über 10, in der Regel nicht über 8,5. Der Kaliglimmer zeichnet sich durch vorwiegende Spaltbarkeit in der einen Richtung und ein damit im Zusammenhange stehendes blättriges Gefüge, dabei durch Perlmutter- oder selbst metallartigen Glanz auf den Spaltungsflächen, Elasticität und große Biegsamkeit der Blätter und einen geringen Grad von Härte (zwischen Gyps und Kalkspath) aus; das spec. Gewicht ist = 2,8 bis 3,1. Der Glimmer einzelner Fundorte, z. B. in Sibirien, vereinigt in sich Großblättrigkeit, Klarheit und Farblosigkeit in solchem Grade, daß er große, dünne, glasartig durchsichtige Tafeln giebt, welche die Anwendung zu Laternenfenstern, Lampencylindern, die der Zerbrechung durch Stoß und Temperaturwechsel widerstehen, und zu ähnlichen Zwecken gestatten. Der gewöhnliche Glimmer hat meistens nur einen beschränkten Grad von Durchsichtigkeit und Färbung in allen Abstufungen von hell bis dunkel, daneben einen ausgezeichneten metallischen Perl- oder Glasglanz (daher die Bezeichnung Katzensilber oder Katzengold). Der Krystallform nach ist der zweiaxige Glimmer klinorhombisch; die Grundform ist die schief-rhombische und die sechsseitige kurze Säule; das gleiche Verhalten im polarisirten Lichte läßt die Zweiaxigkeit erkennen und wird zu Polarisationsversuchen, u. a. bei mikroskopischen Beobachtungen angewandt. Vor dem Löthrohr wird er, besonders der fluor- und wasserhaltige, unter Verlust seiner Durchsichtigkeit weiß oder grau; der Grad der Schmelzbarkeit zeigt sich nach verschiedenen Varietäten ungleich, er ist aber im Allgemeinen sehr strengflüssig und giebt beim Schmelzen ein trübes Glas oder einen weißen Schmelz. Der Einwirkung starker Säuren, selbst Schwefelsäure und Salzsäure, widersteht er hartnäckig, und ebenso verwitternden Einflüssen, woraus es sich erklärt, daß Glimmerblättchen, denen man an der Oberfläche keine Spur von begonnener Zersetzung ansieht, so häufig in sandig-erdigen Gemengen neben Produkten der vollständigen Verwitterung anderer Silicat-Mineralien angetroffen werden; auch läßt sich hiernach annehmen, daß der Kaligehalt des Glimmers im Boden für die Pflanzen nicht oder nur in geringem Grade zur Verwerthung komme, als Bodengemengtheil hat er vielmehr nur an der Modificirung der physikalischen Eigenschaften des Bodens Antheil.

Hierher gehört auch der bereits unter den Lithionmineralien aufgeführte Lepidolith oder Lithionglimmer, von derselben Krystallform wie der gewöhnliche zweiaxige Glimmer; schmilzt aber leichter als dieser und ist nach dem Schmelzen pulverisirt durch Säuren zersetzbar. Sein Lithiongehalt variirt von 2 bis 5 Procent, der Kaligehalt von 4 bis 8 Proc., Fluor findet sich darin von 2 bis 8 Procent.

Der einaxige oder Magnesia-Glimmer, krystallisirt im hexagonalen System mit rhomboëdrischer Grundform und enthält immer mehr oder weniger Kali oder Eisenoxydul, auch wohl Wasser und Fluor. Er tritt gewöhnlich in dünnen tafelförmigen Massen auf, welche ähnlich dem zweiaxigen Glimmer eine blättrige Anordnung haben, selten in kurzen, säulenförmigen Krystallen, auch bildet er dichte Aggregate mit körniger Gruppirung; die einzelnen Lamellen sind elastisch biegsam; ebenso

gleicht er in dem Härtegrade dem gewöhnlichen Glimmer; das spec. Gewicht ist = 2,78 bis 2,94; meistens zeigt er sich dunkelgrün oder schwärzlichbraun gefärbt; die Spaltungsflächen sind metallähnlich stark glänzend; bei der Betrachtung durchscheinender Blättchen im polarisirten Lichte erweist er sich einaxig, woher seine unterscheidende Bezeichnung entlehnt ist. Der Grad der Schmelzbarkeit variirt nach der Zusammensetzung; im Allgemeinen ist er sehr schwer schmelzbar und giebt ein schmutzig graues oder schwärzliches Glas. Von Salzsäure wird er wenig angegriffen, von concentrirter Schwefelsäure aber beim Erhitzen damit vollständig zersetzt. In der Häufigkeit des Vorkommens und der Verbreitung steht er dem zweiaxigen Glimmer weit nach; er findet sich besonders in Gesteinen von vulkanischem Charakter, z. B. in den Auswurfsmassen des Vesuvs.

§. 299. Die wasserhaltigen Thonerde-Silicate. Unter den in verschiedenen Gebirgen, namentlich älteren, von wahrscheinlich vulkanischem Ursprung, vorkommenden Silicat-Mineralien faßt man diejenigen, welche sich durch einen an der Zusammensetzung wesentlich theilnehmenden Wassergehalt und dadurch auszeichnen, daß sie vor dem Löthrohre leicht zu einem blasigen Glase schmelzen, auch durch wässerige Säuren unter Abscheidung von Kieselsäure leicht zersetzt werden, in einer besonderen Gruppe zusammen und hat sie Zeolithe genannt. Mulder hat diesem Begriff eine allgemeine Bedeutung, und zwar mit besonderer Beziehung auf die den Boden zusammensetzenden Mineralsubstanzen und ihre den pflanzlichen Ernährungsproceß vermittelnde Rolle beigelegt, aus dem ursprünglich mineralischen Begriffe also einen agronomischen gemacht. Wir sehen hier sowohl von dieser wie der engeren mineralischen Bedeutung des Wortes ab, beschränken uns vielmehr einfach auf Zusammenstellung einiger zeolithischen und sonstigen wasserhaltigen Thonerde-Silicate, welche nicht zur Kategorie der Thone gehören, indem wir aus den eigentlichen Zeolithen nur thonerdehaltige herausnehmen, dafür aber denselben mehrere, von den Mineralogen nicht zu den Zeolithen gezählte wasserhaltige Thonerde-Silicate beigesellen. Wir werden durch diese wasserhaltigen Mineralien, sofern sie sich in Gebirgen von vulkanischem Charakter befinden, und aus der Art ihres Vorkommens darin, welches die Annahme eines spätern durch Wasser vermittelten Ursprungs ausschließt, wiederum an die große Unzulänglichkeit unserer Kenntniß von den bei der Bildung der primären Gebirge obwaltenden Bedingungen erinnert.

Der Analcim, in Blasenräumen von Dolerit, Mandelsteinen, Basalt, Phonolith, Diorit, Laven und auf Magneteisen-Lagerstätten, hat die Formel $Na_2 Al_2 Si_4 O_{12} + 2 H_2 O$. Die Grundform der zum regulären System gehörenden Krystalle ist der Würfel. Er ist gewöhnlich von heller Färbung, durchsichtig oder durchscheinend; spec. Gewicht = 2,1 bis 2,2. Der unter denselben Verhältnissen vorkommende Chabasit enthält neben Natrium Calcium und Kalium und 6 Mol. Wasser; er krystallisirt rhomboëdrisch. Der Stilbit ist als ein Kalkfeldspath mit 6 Molekülen Wasser anzusehen; er krystallisirt in wasserklaren, geraden, rectangulären Säulen; spec. Gewicht = 2,16; wird von Salzsäure

schwieriger zersetzt als Analcim und Chabasit. Aehnlich ist der Epistilbit. Calcium und Kalium enthält der Harmatom oder Kreuzstein; ist in diesem das Calcium durch Baryum ersetzt, so heißt er Barytharmatom.

Der nicht zu den Zeolithen zählende Chlorit ist schon darum bemerkenswerth, weil er in schiefriger Anordnung die Hauptmasse einer ganze Länderstrecken, z. B. in der Schweiz, Tyrol, Steiermark, Schweden, umfassenden eigenthümlichen Gebirgsart, des Chloritschiefers ausmacht. Er ist der Hauptsache nach ein Magnesium-Aluminium-Silicat, in dem mehr oder weniger Magnesium durch Eisen vertreten ist. Die Kernform der Krystalle ist die sechsseitige Säule des hexagonalen Systems; man findet selten ausgebildete Krystalle, gewöhnlich nur dünne cylindrisch oder fächerförmig gruppirte Tafeln, häufig sind es auch nur dichte Aggregate von feinen Partikelchen krystallinischer Struktur. Der Chlorit zeichnet sich durch sehr geringen Härtegrad, den Talk kaum übertreffend, aus; spec. Gewicht = 2,65 bis 2,85; die Spaltungsflächen zeigen perlmutterartigen Glasglanz; die Farbe ist dunkel grünlich in mehreren Schattirungen; dünne Lamellen sind durchsichtig oder wenigstens durchscheinend. Vor dem Löthrohre blättert sich der Chlorit auf, wird dabei weiß oder dunkelgrau und schmilzt nur an der Kante etwas; von Salzsäure wird er unvollständig, von concentrirter Schwefelsäure aber in der Wärme vollständig zersetzt.

§. 300. Der Thon. Dieser Name bezeichnet theils das ganz reine kieselsaure Aluminium, theils einen Collectivbegriff, alle Mineralien von ähnlicher Zusammensetzung und Beschaffenheit und die mannigfachen an solchen Verbindungen reichen Gemische umfassend. Die Eigenschaften der Verbindung, welche wir im engeren Sinne des Wortes Thon nennen, sind derartig, daß wir bei dem Versuche, ihn aus den in der Natur vorkommenden Gemischen, z. B. aus Lehm, Letten, Ackererden, Töpferthon u. dgl. abzuscheiden, zweifelhaft bleiben müssen, ob nicht die möglichst gereinigte Substanz durch die zu ihrer Abscheidung vorgenommenen chemischen Proceduren eine chemische Veränderung erlitten habe oder ob die angewandten mechanischen Trennungsmittel ausreichend gewesen seien, die Trennung von den begleitenden andern Körpern vollständig zu bewirken. Das mechanische Mittel, durch welches wir die Abtrennung des Thons zu bewirken versuchen, ist die Operation des Schlämmens; dieselbe besteht darin, daß wir das betreffende Erdgemisch in Wasser anrühren, um eine Suspendirung der durch äußerst feine mechanische Zertheilung ausgezeichneten Thonpartikelchen zu bewirken und das dieselben noch suspendirt enthaltende Wasser von den sandartigen Gemengtheilen, welche sich nach Maßgabe ihrer Größe und des specifischen Gewichts schneller abgesondert hatten oder weniger aufgerührt waren, abfließen lassen, worauf dann bei längerem Stehen sich auch der Thon allmälig aus dem Wasser niedersenkt. Aber wenn diese Operation auch noch so sorgfältig ausgeführt und auf dieselbe Masse wiederholt in Anwendung gebracht war, so erweist sich das Schlämmprodukt immer noch als eine nicht reine Substanz, sondern als ein Gemenge verschiedener Körper und von verschiedener

Zusammensetzung je nach der Beschaffenheit des Rohmaterials: enthielt letzteres Eisenoxyd oder Eisenhydroxyd, so giebt schon die rothe, resp. gelbe oder gelbbraune Färbung des abgeschiedenen Thons zu erkennen, daß jene Körper beigemengt sind; aus Ackererden erhalten wir stets ein Schlämmprodukt, welches durch seine schwärzliche oder mindestens schmutzig graue Färbung die Beimischung humoser Stoffe verräth; durch mikroskopische Betrachtung belehren wir uns noch genauer von der Ungleichmäßigkeit, denn wir sehen in dem Objekt neben den amorphen Partikelchen äußerster Feinheit, welche der Menge nach prävaliren, feine Blättchen oder Splitter einer farblosen, durchsichtigen, als Kieselerde zu schätzenden Substanz, daneben Fragmente gefärbter oder organisch gestalteter Körper u. s. w. und bei genauerer Betrachtung lassen sich selbst an den feinkörnigen amorphen Partikelchen noch gewisse Verschiedenheiten erkennen; ebenso belehrt uns auch die chemische Untersuchung des Schlämmproduktes, daß es keine einzelne bestimmte Verbindung sein könne, da die Zusammensetzung desselben je nach den Rohmaterialien, aus denen es erhalten wurde, sich verschieden erweist. Ebenso muß die combinirte Anwendung chemischer oder mechanischer Mittel zur Abscheidung einer reinen Thonverbindung aus thonigen Erdgemischen unzulänglich erscheinen, wenn sie auch dem Ziele weit näher führt: durch alternirende Einwirkung von wässerigen Säuren und Alkalien können wir einem Thongemische kohlensaures Calcium, Aluminiumhydroxyd, Eisenhydroxyd, selbst wasserfreie Thonerde und wasserfreies Eisenoxyd, ferner amorphe Kieselsäure, humose Substanzen und etwaige durch Säuren leicht zersetzbare Silicate entziehen und das so behandelte Gemisch zuletzt der Schlämmoperation unterwerfen; es bleibt aber dabei immer noch die Frage unerledigt, ob nicht durch jene Lösungsmittel der Thon selbst in seiner Zusammensetzung verändert sei und ob er nicht von andern Silicaten oder sonstigen Verbindungen begleitet war, welche der chemischen Einwirkung widerstanden und in ihrem beim Schlämmen zur Geltung kommenden mechanischen Verhalten sich ihnen ähnlich verhielten. Alle diese Bedenken konnten nur dadurch gelöst werden, daß man zurückging auf die Bedingungen der Entstehung des Thones aus reinen und gut charakterisirten Mineralsubstanzen, und die Untersuchung zunächst richtete auf den am Orte seiner Entstehung gebliebenen und vor der Vermengung mit andern Körpern geschützt gewesenen Thon. Solchen auf primärer Lagerstätte sich findenden und als rein anzusehenden Thon repräsentirt nur der als Material zur Porzellanfabrikation dienende Kaolin. Aus der Art seines Vorkommens läßt sich an vielen Fundorten desselben mit Sicherheit entnehmen, daß er aus Feldspath oder diesem in der Zusammensetzung nahe stehenden Mineralien gebildet sei. Die überzeugendste Bestätigung dieser Annahme giebt uns das nicht seltene Vorkommen von Feldspathkrystallen mitten in granitischem Gestein, welche ohne stattgefundene Aenderung der äußern Umrisse des Krystalls in eine dem Kaolin chemisch und mechanisch gleichende Thonmasse verwandelt sind. Auch lassen sich häufig Uebergänge von noch unveränderten innern Partien einer Feldspathmasse nach den äußerlich oder an benachbarten Stellen liegenden Produkten vollständiger Kaolini-

sirung beobachten. Allerdings können die Kaoline verschiedener Fundorte schon darum nicht genau mit einander übereinstimmen, weil die Feldspathe mannigfaltige Modificationen in der Zusammensetzung zeigen, auch Rückstände aus den löslichen Produkten der Zersetzung des Feldspaths dem Kaolin beigemengt geblieben sein können, oder die den Feldspath in inniger Mengung begleitenden Mineralsubstanzen sich beimischten, oder endlich secundäre Einwirkungen von außen stattfanden. Es bedurfte daher einer ausgedehnten Vergleichung der den Fundbedingungen nach und aus andern triftigen Gründen für rein zu haltenden Kaolinsubstanz mit den aus andern natürlichen Kaolingneißen oder andern Thonarten durch Reinigungsproceduren abgeschiedenen Produkten, um zu ermitteln, ob eine wirkliche Uebereinstimmung in der Zusammensetzung des wirklichen Thonantheils in verschiedenen natürlichen Thonen stattfinde, und um, wenn diese Uebereinstimmung nachzuweisen war, eine allgemein zutreffende Formel für den Thon aufstellen zu können. Das Ergebniß dieser von Berthier, Forchhammer und andern Chemikern ausgeführten Untersuchungen ist, daß eine nach bestimmtem Verhältniß zusammengesetzte Thonverbindung als wesentlicher Gemengtheil des Kaolins sowohl wie der meisten anderen Thone anzunehmen sei, und daß die Zusammensetzung derselben durch die Formel $Si\,O_5\,Al_2 + 2\,H_2\,O$ am zutreffendsten ausgedrückt werde. Vergleichen wir die Formel des Thons mit derjenigen des Feldspaths und nehmen wir an, daß bei der Umbildung des Feldspaths in Thon der ganze Thonerdegehalt zurückbleibt, also zur Bildung des Thons verwandt wird, so geschieht letztere durch Austritt des Kalis in Verbindung mit einem Theil der Kieselsäure. Bei den Einwirkungen, welche die Erdoberfläche durch Wasser erfahren hat, mußte der in ursprünglich feldspathhaltigem Gestein gebildete Thon aus der Gebirgsmasse oder deren Trümmern aufgewühlt und fortgeführt werden; aus dem zur Ruhe gekommenen Wasser senkte er sich mehr oder minder gemengt mit andern feinvertheilten Mineralsubstanzen, die in dem Wasser suspendirt waren, nieder, und auf diese Weise sind die mannigfaltigen secundären Thonablagerungen entstanden, welche diesem Ursprunge nach von dem Kaolin oder dem Thon auf primären Lagerstätten unterschieden werden und von denen begreiflich ist, daß sie ihrer Zusammensetzung nach die mannigfaltigsten Abstufungen in dem Procentgehalte an reinem Thon repräsentiren.

Zur näheren Orientirung über den Procentgehalt verschiedener Kaoline und einiger Thone von secundären Lagerstätten an wesentlichen und zufälligen Bestandtheilen diene die nachstehende, aus der 4. Auflage von Gmelins Handbuch der Chemie Bd. 2 p. 393 entlehnte Zusammenstellung der von Forchhammer, Berthier und Brase erzielten analytischen Resultate. Die Aufschließung behufs der Analyse war theils durch Erhitzen des bei 100° getrockneten Thons mit Schwefelsäure, theils durch abwechselndes Behandeln mit kochender Kalilauge und Salzsäure bewerkstelligt; der bei solcher Behandlung ungelöst verbliebene Rückstand, meistens aus Sand, Quarz und Feldspath bestehend, ist in der Tabelle mit „Unlösliches", die dem Thon fremdartigen Stoffe, welche in die

Auflösung gingen, sind mit „Lösliches" bezeichnet; der reine Thon ist auf 100 berechnet, so daß z. B. die in der ersten Zahlenrubrik unter a aufgeführte Summe 171,54 bedeutet: es seien in dieser Menge Untersuchungsmaterial 100 Theile reiner Thon gefunden; das Uebrige außer dem reinen Thon ist als aus 47,87 Unlöslichem und 23,67 Löslichem bestehend angegeben. a bis g sind von Forchhammer, h bis l von Berthier und m bis n von Brase analysirt. Nach der Tabelle folgen noch nähere Angaben über die betreffenden Thone.

	a	b	c	d	e	f	g
Thonerde	37,71	39,60	38,34	39,13	38,24	35,81	37,39
Kieselsäure	48,17	46,68	48,71	46,62	47,26	50,99	49,30
Wasser	14,12	13,72	12,95	14,25	14,50	13,20	13,31
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Lösliches	23,67	3,24	4,10	4,27	2,25	13,75	1,31
Unlösliches	47,87	5,39	68,29	4,19	2,48	205,17	93,60
	171,54	108,63	172,39	108,46	104,73	318,92	194,91

	h	i	k	l	m	n
Thonerde	40,87	37,88	41,25	40,13	41,14	42,23
Kieselsäure	44,42	47,66	46,25	47,52	45,62	43,90
Wasser	14,71	14,46	12,50	12,35	13,24	13,87
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Lösliches	2,94	0,82	—	1,27	1,99	1,61
Unlösliches	19,61	—	25,00	4,33	10,80	9,66
	122,55	100,82	125,00	105,60	112,79	111,27

a. Porzellanthon von Sedlitz (bei Meißen). Löslich ist kohlensaures Calcium und eine unbestimmte Materie mit Spuren von Kali und Natron; unlöslich ist Quarzsand.

b. Porzellanthon von Aue bei Schneeberg. Löslich ist kohlensaures Calcium mit einer Spur Natron.

c. Porzellanthon von Morl bei Halle. Löslich ist Kali, kohlensaures Calcium, Magnesia, Manganoxyd und Eisenoxyd.

d. Porzellanthon von Bornholm. Löslich ist Kali, kohlensaures Calcium, Magnesia, Manganoxyd und Eisenoxyd.

e. Erdiger Lenzinit von Kall (in der Eifel). Löslich ist Mangan- und Eisenoxyd mit Spuren von Kali und kohlensaurem Calcium.

f. Geschlämmter Thon von Großalmerode. Löslich ist Kali, Manganoxyd, Eisenoxyd und Spuren von kohlensaurem Calcium.

g. Porzellanthon von Limoges. Löslich ist Natron, Magnesia und Manganoxyd.

h. Derselbe. Löslich ist Magnesia; unlöslich ist ein kali- und magnesiahaltiger Feldspath.

i. Weißer Thon von Siegen. Löslich ist Magnesia.

k. Geschlämmter Porzellanthon von Tarascon. Unlöslich ist Quarz und wahrscheinlich Natron-Spodumen.

l. Geschlämmter Porzellanthon von Pamiers. Löslich ist Kalk und Magnesia; unlöslich ist Quarz und Natron-Spodumen.

m und n. Bester Porzellanthon von Breage und St. Stephens in Cornwallis. Löslich ist Magnesia; unlöslich ist Quarz und Talk.

§. 301. Die Thonbildung durch Verwitterung des Feldspaths. Nicht nur mit besonderer Rücksicht auf den Thon und das Kali der Ackererden, sofern der Ursprung derselben, wenigstens im Großen und Ganzen, auf verwitterten Feldspath zurückzuführen ist, sondern zugleich als instructivstes Beispiel der in agronomischer Beziehung allgemein wichtigen chemischen Zersetzungen überhaupt, wodurch aus festen Gesteinen erdige Gemenge werden, nehmen wir Veranlassung, jenen Vorgängen nähere Aufmerksamkeit zu widmen. Was zunächst den Begriff der Verwitterung im Allgemeinen betrifft, so bezieht er sich keineswegs ausschließlich auf das Zerfallen der Gesteine durch chemische Umwandlung und auf die durch den Namen angedeutete Einwirkung der Atmosphärilien, es können vielmehr auch rein mechanische Ursachen, besonders Wechsel in der Temperatur und im Feuchtigkeitszustande oder das Zusammenwirken beider, die Cohäsion von Gebirgsarten und Gesteinen aufheben; wir erinnern uns in letzterer Beziehung an die steinigen Mergel, deren Zerfallen an der Luft als eine Wirkung der ungleichen Ausdehnung des Thons und kohlensauren Calciums beim wechselnden Naß- und Trockenwerden angesehen werden kann; Temperaturwechsel wirkt bei gemischten Gebirgsarten durch den ungleichen Ausdehnungscoëfficienten der Gemengtheile; das Gefrieren des in Spalten und Poren eingedrungenen Wassers macht sich auch bei homogenen Mineralsubstanzen als ein in unsern Klimaten jeden Winter sich wiederholendes mächtiges Verwitterungsagens geltend. Die chemische Verwitterung beobachten wir vielfach als verursacht durch den atmosphärischen Sauerstoff und andere Ursachen, deren Träger die Erdatmosphäre ist, aber auch nicht selten unter Umständen, wo die Wirkung der Atmosphärilien ausgeschlossen ist oder wenigstens aus ihr kein ausreichender Erklärungsgrund für die Vorgänge entnommen werden kann. Als Beispiel von durch Oxydation veranlaßten Verwitterungen darf auf diejenigen hingewiesen werden, bei denen der sehr verbreitet vorkommende Schwefelkies und Eisenoxydulverbindungen betheiligt sind. Den universellsten Antheil an allen Verwitterungsvorgängen hat unstreitig das Wasser, und zwar nicht nur mechanisch und als Träger des aggressiv agirenden Sauerstoffs, der Kohlensäure oder anderer gelöster Stoffe, sondern zugleich durch seine eigene Affinitätswirkung, letztere noch mehr gesteigert nach Maßgabe der Massenwirkung. Das chemische Gleichgewicht zusammengesetzter Körper wird immer mehr oder weniger bedroht, wenn sie anderen Bedingungen als denen, welche bei ihrer Entstehung wirksam waren, unterworfen werden; schon dadurch, daß ein Stoff bei höherer Temperatur gebildet ist, kann er bei gewöhnlicher Temperatur sich in einem Spannungszustande befinden, welcher nur noch eines weiteren geeigneten Anstoßes von außen bedarf, damit das Gleichgewicht aufgehoben werde und die Bestandtheile der Verbindung sich zu neuen, den obwaltenden Bedingungen entsprechenden Combinationen anordnen. Ob und in wie weit diese Betrachtung auf den Feldspath anwendbar sei,

kann hier nicht weiter erörtert werden, da über die Frage, ob der Feldspath feurigflüssigen oder neptunischen Ursprungs sei, die widerstreitendsten Ansichten herrschen. Die beim Zermahlen größerer Massen Feldspath unter Wasser beobachtete Wärmeentwickelung findet vielleicht ihren Erklärungsgrund in der mit der schnell gesteigerten Vergrößerung der Oberfläche sofort beginnenden kräftigeren chemischen Einwirkung des Wassers. Ueber die besonderen Bedingungen, welche noch hinzukommen müssen, um die Zersetzung von der Oberfläche oder andern Angriffspunkten aus fortzuleiten, bis der ganze Feldspath in Thon und kieselsaures Kalium umgewandelt ist, lassen sich nur Vermuthungen aussprechen; aus allen über die Kaolinbildung in der Natur gemachten Beobachtungen und aus den auf das chemische Verhalten des Feldspaths bezüglichen Experimenten hat eine befriedigende Auffassung des ganzen Vorganges bis jetzt nicht gewonnen werden können. So viel steht aber fest, daß die Mitwirkung der Kohlensäure dabei wesentlich ist und daß ferner die chemische Zusammensetzung der verschiedenen Feldspathe ihre Geneigtheit zur Verwitterung mehr oder weniger bedingt.

§ 302. Eigenschaften des Thons. Da die natürlichen Thone niemals die ganz reine Verbindung, sondern Gemenge derselben in mannigfaltigst wechselndem Verhältniß mit amorpher Kieselsäure, feinen Quarz-, Glimmer-, Feldspath- und andern Mineral-Fragmenten, Eisenoxyd, Eisenhydroxyd, Manganhydroxyd, Salzen von Calcium, Magnesium, Eisen u. a., organischen Stoffen ꝛc. sind, so zeigen sie sich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften vielfach modificirt. Das mechanische Verhalten kann auch durch vorausgegangene, die Art der Aggregation betreffende Bedingungen der Entstehung, resp. der spätern Einwirkungen abgeändert sein, wie es z. B. bei allem Thon von secundärer Lagerstätte, gegenüber dem Kaolin, mehr oder weniger der Fall ist.

Sofern keine begleitenden färbenden Beimengungen zugegen sind, ist der Thon rein weiß, auch in dünnen Schichten undurchsichtig. Krystallinität ist weder an größeren Massen, noch an den kleinsten Theilchen wahrzunehmen. Unter dem Mikroskope unterscheidet man bei jeder Thonsorte besondere Aggregationsverhältnisse, welche sich nicht nur auf den Unterschied der eigentlichen Thonsubstanz gegen die accidentiellen Gemengtheile, sondern auch auf jene selbst beziehen. Man findet neben durchaus amorphen äußerst kleinen Partikelchen in den verschiedenen Porzellanerden Quarzsplitterchen, amorphe Kieselerde und oft Gebilde von eigenthümlicher Form. Bei den Thonen von secundären Lagerstätten sieht man die amorphen Partikelchen von unmeßbar kleinen Dimensionen oder durch Wasser leicht zertheilbare Aggregate solcher Theilchen um so mehr vorherrschen, je mehr der Thon in Masse diejenigen äußern Eigenschaften an sich trägt, um deretwillen man ihn als fett bezeichnet; diese Eigenschaften sind also nicht ohne Weiteres ein Ausdruck für den Procentgehalt an reiner Thonsubstanz, sondern von der mechanischen Beschaffenheit der letzteren wesentlich mit bedingt; daher erklärt es sich, daß die gehaltvollsten Kaoline im Allgemeinen magerer erscheinen als die Bolusarten, der Pfeifenthon, manche Letten und sonstige plastische Thone.

Legt man ein Stück festen durch Austrocknung aus dem durchnäßten Zustande erhärteten Thon in Wasser, so verliert er seinen Zusammenhang, indem er Wasser aufsaugt, welches sich in die durch Adhäsion an einander liegenden Theile einschiebend diese aus einander drängt; zuerst zerfällt er in unregelmäßige Brocken oder splitterige Stücke von verschiedener Größe; diese zerfließen nach und nach durch immer weiter gehendes Zerfallen zu einem homogenen Brei; bei den meisten Thonarten geschieht das vollständige Zerfallen erst in längerer Zeit, weshalb die aus der größeren und gleichförmigen Zertheilung sich herleitenden Eigenschaften solcher Thongemische durch längeres Liegen unter Wasser gesteigert werden. Rührt man den Thonbrei in überschüssigem Wasser auf oder schüttelt man ihn damit, so verhalten sich die aus einander gelockerten Theile wie alle andern feinvertheilten Substanzen, sie suspendiren sich im Wasser bis auf eine Parthie schmierig zäher Klümpchen, welche sich so verhalten, als seien sie Aggregate von aneinander geklebten und auch an festen Oberflächen stärker adhärirenden Massentheilchen; durch stärkeres Schütteln mit Wasser, noch besser durch Zerrühren unter Wasser mittelst eines Stabes oder Pistills, läßt sich ihre vollständige Zertheilung bewirken. Durchfeuchtet man Thon mit etwa nur der Hälfte der Wassermenge, welche er in seinen Zwischenräumen aufzunehmen im Stande ist oder die zu seiner vollständigen Durchnässung gehört, so zeigt er nicht die zäh-schmierige Beschaffenheit des nassen Thonbreis, um so mehr aber tritt das für die technische Verarbeitung von Thongemischen wichtige Verhalten hervor, welches wir Plasticität nennen; vermöge dieser Eigenschaft lassen sich getrennte Stücke feuchten Thons durch Aneinanderdrücken vereinigen, so daß an den getrennt gewesenen Flächen dieselbe Cohäsion wie in der übrigen Masse wirksam ist, die Verschiebbarkeit der Theile und der Zusammenhang, welchen sie dabei in jeder neuen Anordnung behaupten, gestattet es, daß er sich dehnen, formen, drehen, überhaupt in mannigfaltigster Weise zu plastischen Gegenständen verarbeiten läßt. Bei dem Suspendiren von Thon in Wasser macht sich ohne Weiteres die Verschiedenheit in der Größe der Theilchen dahin bemerklich, daß die noch nicht aus einander gegangenen Aggregrate und die Körnchen oder Blättchen von mehr als minimaler Größe sich alsbald wieder senken, während die feinsten Partikel lange Zeit suspendirt bleiben und dem Wasser ein milchiges Ansehen geben, wenn nämlich dasselbe keine sedimentirend wirkenden Salze oder sonstigen Stoffe gelöst enthält; der aus destillirtem, aus Regen- oder Flußwasser sedimentirte Thon lagert sich so fest zusammen, daß er sich schwer wieder aufrühren läßt, verhält sich also in dieser Beziehung anders als wenn trockner Thon ruhig stehend unter Wasser aus einander geweicht war; bringt man in Wasser aufgerührten Thon auf ein Filter, so geht zuerst eine trübe Flüssigkeit durch das Filter, indem dessen Poren die feinsten Thonpartikelchen durchlassen, alsbald werden sie aber von diesen verstopft und die Filtration hört auf; schüttelt man dagegen den trocknen Thon in groben Brocken auf das zuvor benetzte Filter und übergießt ihn vorsichtig mit Wasser, so daß

kein Aufrühren erfolgt, so läuft das Wasser klar ab und es ist sogar ein einige Zeit fortgesetztes Auswaschen möglich; dasselbe läßt sich noch besser durch Anwendung der beim Kalk bereits erwähnten Sedimentirmittel erwirken: setzt man ein solches, also z. B. Kalkwasser, Alaunlösung oder Hausenblasenabkochung, zu dem Wasser, worin der Thon aufgerührt ist, so beobachtet man nach dem Umschütteln des Gemisches eine sofortige flockige Anordnung der suspendirten Stoffe, sie senken sich schnell nieder und die Flüssigkeit darüber erscheint vollkommen klar, das Sediment bleibt relativ voluminös, läßt sich leicht wieder aufrühren; und auf ein Filter gebracht zeigt ein solches Gemisch Neigung, klar und rasch zu filtriren, beim Auswaschen auf dem Filter aber verschwindet die Wirksamkeit des Sedimentirmittels, sobald dasselbe durch reines Wasser verdrängt ist, so daß nachher der Filterinhalt ein Verhalten annimmt, als wäre der Thon mit reinem Wasser angerührt aufs Filter gebracht worden. Die Eigenschaft des aus reinem Wasser sedimentirten Thons, kein Wasser durchzulassen, zeigt sich auch bei thonigen Gemischen, wenn sie im feuchten Zustande zusammengedrückt sind; durch dieses agronomisch und für die Quellenbildung wichtige Verhalten wird der von senkrechten oder schräg verlaufenden Sandstreifen nicht durchzogene thonige, lettige und lehmige Bodenuntergrund **undurchlassend**, er kann benutzt werden, um allenthalben, wo es nöthig erscheint, künstliche, das Durchsickern von Wasser abhaltende Lagen oder Schichten herzustellen; dazu bedarf es keineswegs fetter Thongemische; gleichwie die Plasticität durch vermehrten Zusatz sandiger Gemengtheile nur vermindert und nicht aufgehoben wird, so lange der Procentgehalt an eigentlichem Thon noch oberhalb eines gewissen Minimums bleibt, so können Gemische von nicht mehr als etwa 10 Procent und selbst noch weniger Thongehalt völlig undurchlassend sein, es kommt nur darauf an, daß durch die vorausgegangenen Einwirkungen die Lockerheit möglichst verändert war, wie es z. B. bei feuchtem Lehm durch Zusammenstampfen bewirkt wird.

Die Menge von Wasser, welche der Thon schwammartig aufnehmen kann, oder seine sogenannte **wasserhaltende Kraft** läßt sich nicht durch eine bestimmte Zahl ausdrücken, weil sowohl der natürliche, wie der von mitwirkenden Umständen abhängige Auflockerungsgrad verschieden ist, auch ist sie nicht einfach aus der Porosität herzuleiten, welche der Thon im trockenen Zustande zeigt, da das Volumen bei der Durchfeuchtung sich vergrößert. Bestimmt man die wasserhaltende Kraft dadurch. daß man Stücke trocknen Thons auf einen Trichter bringt, mit Wasser übergießt, bis sie ganz durchnäßt sind, und nach dem Abtropfen des überschüssigen Wassers die Gewichtszunahme ermittelt, so findet man auf 100 Gewichtstheile trocknen Thons durchschnittlich 50 bis 75 Theile aufgenommenen Wassers; schüttet man aber den im trocknen Zustande zu einem feinen Pulver zerriebenen Thon unter möglichster Vermeidung des Zusammenrüttelns auf den Trichter und durchnäßt ihn dann durch allmälig applicirtes staubartig zertheiltes Wasser, so kann die Menge des aufgenommenen Wassers sich gegen die nach dem ersten Verfahren beobachtete, um

10 bis 20 Procent steigern*); umgekehrt giebt der in dieser oder der zuvor beschriebenen Weise durchnäßte Thon einen Theil des Wassers ab, wenn er geknetet oder zusammengerüttelt wird, die wasserhaltende Kraft stellt sich alsdann gleich derjenigen, welche sich aus dem Wassergehalte des sedimentirten Thons berechnet. Aus der Vergleichung der wasserhaltenden Kraft des Thones mit derjenigen anderer Bodengemengtheile ergiebt sich, daß er darin den gewöhnlichen und selbst den feinkörnigen Sand um das Doppelte bis Dreifache übertrifft und daß daher unter sonst gleichen Umständen die wasserhaltende Kraft eines Bodengemisches mit zunehmendem Thongehalte sich vergrößert; unter den übrigen Bodengemengtheilen nimmt er aber hierin keineswegs die erste Stelle ein, wird vielmehr von den humusartigen Stoffen und selbst von einzelnen unorganischen Körpern übertroffen; seine hohe Bedeutung in agronomischer Beziehung liegt überwiegend nach anderen Seiten, wie ja einfach schon daraus hervorgeht, daß er durch andere Stoffe von gleicher oder selbst größerer wasserhaltender Kraft nicht ersetzt werden kann.

Trocknet nasser Thonbrei an der Luft, so vermindert sich sein Volumen in sehr bemerklichem Grade; dieses sogenannte Schwinden des Thons, welches bei den fettesten Thonarten bis auf $^1/_5$ des Volumens steigt, und da, wo die gleichmäßige Zusammenziehung etwa durch seitliche Adhäsion verhindert ist, sich durch Rissigwerden zu erkennen giebt, läßt sich daraus erklären, daß die durch das Wasser aus einander gedrängt gewesenen Theile sich einander wieder in dem Maße nähern, wie das Wasser abdunstet. Setzt sich die Austrocknung über den Zustand hinaus fort, wo der Thon den größten Plasticitätsgrad zeigt, so vermindert sich dieser zunehmend und an seine Stelle tritt ein gewisser Grad von Mürbigkeit, so daß die beinahe ausgetrocknete Thonmasse leicht zerreißt, wenn man sie auszurecken versucht, oder beim Biegen bricht, unter einseitigem Druck berstet und getrennte Stücke eines starken Druckes bedürfen, um vereinigt zu werden; mit der durch Austrocknung verminderten Zähigkeit nimmt die Festigkeit zu; trockner Thon läßt sich pulverisiren, dem Zerschneiden oder Spalten setzt er einen sehr gesteigerten Widerstand entgegen; die Festigkeit ist um so größer, je mehr die freiwillige Annäherung der Theile beim Trocknen durch einen auf den noch plastischen Thon wirkenden äußerlichen Druck unterstützt worden war; waren umgekehrt die vorausgegangenen Bedingungen, unter denen der Thon sich befand, derartig, daß die durchfeuchtete Masse einen aufgelockerten Zustand annahm, und auch während des Austrocknens keine die Theile einander nähernde Einwirkung erfuhr, so zeigt der Thon nach dem Trocknen eine relativ mürbe Beschaffenheit. Es darf hierbei auf die Vorsichtsmaßregeln hingewiesen werden, welche bei der mechanischen Cultur des Thonbodens anzuwenden sind: bei der Frühjahrsbestellung wird man die durch den Frost bewirkte Auflockerung auszubeuten suchen; dieselbe

*) 100 Gewichtstheile trockner Bolus in Stücken mit Wasser übergossen nahmen von diesem 49,8 auf, als Pulver aber 65,3; wurden die Stücken mit Kalkwasser übergossen, so betrug die aufgenommene Wassermenge 66,7.

ist am größten, wenn der Boden den Winter über in rauher Furche gelegen hatte; folgt im Frühjahre nach dem Aufthauen trocknes Wetter, so ist das günstige Resultat zu erwarten; man darf aber weder unter diesen Umständen, noch wenn nachfolgende Regengüsse die Erfolge des Frostes zum Theil wieder aufgehoben haben, den Boden früher bearbeiten, als nachdem er soweit abgetrocknet ist, um die Plasticität verloren zu haben; eine zu frühzeitige Bearbeitung, abgesehen davon, daß sie durch die Zähigkeit des nassen Thons und sein starkes Adhäriren an den Ackerwerkzeugen erschwert ist, kann nur dazu dienen, die Wirkung der Bedingungen, welche die Lockerung disponirt hatten, wieder aufzuheben und die Pflugstreifen durch Druck in einen zusammengekneteten Zustand zu versetzen, wodurch sie beim nachherigen Austrocknen zu harten Schollen sich verdichten.

Die Zeitdauer, in welcher der an freier Luft liegende Thon das ihn durchfeuchtende Wasser abdunstet, ist wesentlich abhängig von dem Grade seiner Auflockerung: je dichter er ist und je mehr er sich an der Außenfläche zusammenzieht, um so mehr verschließen sich die innern oder tieferen Partien dem Eindringen und Wechsel der die Austrocknung vermittelnden Luft. Setzt man dünne Schichten verschiedener Erdgemenge im durchfeuchteten Zustande der Luft aus, so wird sich in der ersten Zeit kein erheblicher Unterschied in der an gleichen Flächen verdunsteten Wassermenge zeigen, damit stellt sich die Menge des verdunstenden Wassers in ein annäherndes Verhältniß zu der wasserhaltenden Kraft, später aber tritt eine große Verschiedenheit ein nach Maßgabe des Auflockerungsgrades, welchen die verschiedenen Erden zeigen, oder richtiger gesagt nach dem Verhältniß, wie sie sich bei fortgesetzter Abdunstung des die Poren ausfüllenden Wassers dem Eindringen der Luft öffnen; daher ist in diesen spätern Perioden die Wasserverdunstung beim Thon erheblich verlangsamt gegen diejenige aus locker bleibenden Stoffen von derselben oder selbst noch größeren wasserhaltenden Kraft, und es erklärt sich daraus der Gesammtcharakter, welchen thonige Erdgemische in Bezug auf ihr Verhalten zum Wasser und die davon sich herleitenden Beziehungen zur Wärme zeigen.

Das spec. Gewicht des Thones ist = 2,44 bis 2,47; wird es höher befunden, so beruht dies auf der Gegenwart von begleitenden Substanzen größeren spec. Gewichts. Die Bezeichnung *schwerer* und *leichter Boden* hat daher keine Beziehung zum spec. Gewichte, da dasjenige des Sandes 2,65 bis 2,75 beträgt; noch weniger ist dafür das scheinbare spec. Gewicht maßgebend, denn das absolute Gewicht gleicher Volumina trocknen Quarzsandes verhält sich zu demjenigen trocknen Pfeifenthons wie 100 : 66 und bei beiden Körpern im nassen Zustande wie 100 : 75; thonige Erden heißen im Gegensatze zu sandigen schwere, wegen des großen Widerstandes, welchen sie der mechanischen Bearbeitung darbieten.

In der *Hygroskopicität* zeigt der Thon kein wesentlich anderes Verhalten, als was sich aus der feinvertheilten Beschaffenheit der Sub-

stanz herleitet; lufttrockner Thon verliert beim Erhitzen auf 180° 2,5 bis 3,5 Procent Wasser.

§. 303. Der Thon hat in seiner chemischen Constitution, den Einflüssen gegenüber, denen er in der Natur unterworfen ist, große Beständigkeit, oder es ist vielmehr keinerlei Veränderung an ihm wahrzunehmen, außer wo die aus verwittertem Schwefelkies resultirende Schwefelsäure auf ihn wirkt. Von schwachen Säuren und verdünnten alkalischen Lösungen wird er kaum merklich angegriffen; durch Behandlung mit Säuren werden ihm gewisse, ihn gewöhnlich begleitende Stoffe, besonders kohlensaures Calcium, kohlensaures Magnesium, Eisen- und Aluminiumhydroxyd, durch alkalische Lösungen amorphe Kieselsäure entzogen; die bei seiner Behandlung mit verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure sich auflösende Thonerde darf immer als von Aluminiumhydroxyd oder leicht zersetzbaren Aluminiumverbindungen herrührend angesehen werden. Wie der Thon sich gegen starke Salzsäure und wenn dieselbe bei höherer Temperatur darauf wirkt, verhält, ist noch nicht genau ermittelt; er scheint dadurch nur partiell angegriffen zu werden, und selbst bei lange Zeit fortgesetzter Einwirkung bleibt eine noch immer sehr thonerdereiche Verbindung zurück, welche der ferneren Einwirkung starker Salzsäure vollständig widersteht; kocht man aber dieselbe mit Alkalilauge, so wird der Rückstand dem Angriff der Salzsäure wieder zugänglich und es ist denkbar, daß durch wiederholtes alternirendes Behandeln mit Salzsäure und Kalilauge zuletzt eine vollständige Aufschließung bewirkt wird. Von den Ergebnissen eines von Schulze angestellten Versuchs mögen die Hauptresultate angeführt sein: 100 Gewichtstheile rother armenischer Bolus wurden in einem zugeschmolzenen Glasrohre mit der 10fachen Gewichtsmenge 30procentiger Salzsäure 2 Tage lang im Wasserbade erhitzt; die Salzsäure zog 32,21 lösliche Stoffe aus und genau ebenso viel, wenn der Thon vorher geglüht war; in der Salzsäure befanden sich gelöst 4,82 Kieselerde, 19,18 Eisenoxyd, 6,0 Thonerde, 0,44 Kali, 0,82 Natron, 0,59 Kalk und 0,36 Magnesia; der Rest von neuem und in derselben Weise mit Salzsäure behandelt, trat an diese keine Thonerde oder andere Stoffe mehr ab, der Thonerdegehalt desselben erwies sich nach dem Aufschließen mit kohlensaurem Natrium = 12,45 Proc.; durch 8stündiges Kochen mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium wurden ihm 6,2 Procent Kieselsäure entzogen, der nach dem hierauf folgenden Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kalium verbliebene Rückstand erwies sich unter dem Mikroskop als vorwiegend aus Quarzsplittern und sonstigem feinkörnigen Quarzsand bestehend; dem nicht mit Salzsäure behandelt gewesenen Thon wurden durch 8stündiges Kochen mit wässerigem kohlensaurem Natrium 6,43 Proc. Kieselsäure entzogen; 100 Theile des lufttrocknen Bolus verloren bei 180° 2,74 und bei nachherigem Glühen noch fernere 5,22 Wasser. Durch Erhitzen mit Schwefelsäure, bis diese anfängt sich zu verflüchtigen, wird der Thon vollständig zersetzt.

Durch allmäliges Erhitzen wird der bei 100° getrocknete Thon dichter, so daß das spec. Gewicht von 2,47 schon bei 150° auf 2,53, bei 300° auf 2,6, bei schwächster Rothglühhitze auf 2,7 sich erhöht; noch

mehr steigert sich das scheinbare spec. Gewicht, da mit zunehmender Temperatur die Poren sich verengern und die Masse zusammensintert. Die Zusammensinterung des entwässerten Thons durch höhere Hitzegrade erkennt man u. a. an der Verkleinerung der Thongeschirre beim Brennen; auch beruht darauf das Princip des Wedgewood'schen Pyrometers; das wirkliche spec. Gewicht erhöht sich nur bis zum Dunkelrothglühen, darüber hinaus nimmt es wieder ab, so daß es nach starkem Rothglühen nur noch 2,64, nach schwachem Weißglühen 2,5, nach heftigem Weißglühen 2,48 ist. Die Temperatur, welche nöthig ist, um alles chemisch gebundene Wasser auszutreiben, liegt zwischen 450 und 500°. Mit dem Verluste des chemisch gebundenen Wassers hat der Thon die ihm wesentlichen physikalischen und einen Theil seiner chemischen Eigenschaften verloren: er zerfällt nicht mehr in Wasser, bildet mit diesem keinen plastischen Teig; wenn auch nach Einwirkung der zur Austreibung des Wassers eben ausreichenden Temperatur die wasserhaltende Kraft nur wenig vermindert ist oder er noch begierig Wasser aufsaugt, so wird er doch hierbei nicht ausgedehnt und es findet beim Austrocknen weder Volumsverminderung noch ein Aneinanderhaften der Theile statt, wenn der durch Hitze veränderte Thon vor dem Durchnässen pulverisirt war. Schon aus diesen mechanischen Veränderungen erklärt sich, wenigstens zum Theil, die Wirkung der bekannten, auf Bodenarten von großem Thongehalte angewandten Melioration des Brennens. Daß daneben noch andere vortheilhafte Wirkungen, z. B. die von der Aufschließung gewisser Pflanzennährstoffe, welche von dem Thon gebunden waren, sich herleitenden, in Betracht gezogen werden müssen, ist selbstverständlich. Wird Thon rasch erhitzt, so bewirkt das schnelle Dampfförmigwerden des Wassers ein heftiges Auseinanderschleudern der Theile, während, wenn das Austrocknen bei langsam gesteigerter Hitze geschieht, der Zusammenhang intact bleibt. Je reiner der Thon ist, um so weniger schmelzbar zeigt er sich; ganz reiner Thon widersteht dem stärksten Gebläsefeuer; Gegenwart von Alkalien, kohlensaurem Calcium, Eisenoxyd und andern basischen Substanzen, welche zu den gewöhnlichen Begleitern des Thons gehören, sind die Ursachen der Schmelzbarkeit der natürlichen Thone bei den Hitzegraden unserer Oefen, in welcher die verschiedenen Thone je nach ihrer Zusammensetzung eine große Mannigfaltigkeit repräsentiren. C. Bischof folgert jedoch aus seinen Untersuchungen, die Strengflüssigkeit der Thone sei von der Basicität des Thonerdesilicats in der Weise abhängig, daß von zwei oder mehreren Thonen ähnlicher Zusammensetzung derjenige mit dem höchsten Gehalte an Thonerde und mit dem geringsten an mechanisch beigemengtem Sande der strengflüssigere sei.

Von den besonderen Eigenthümlichkeiten des Thons ist der charakteristische Geruch zu erwähnen, den er beim Befeuchten oder Anhäufen entwickelt; es ist derselbe Geruch, den man auch modificirt wahrnimmt, wenn in der warmen Jahreszeit Regen auf trocknes Land fällt; der den Geruch verursachende Stoff ist uns seiner übrigen Natur nach gänzlich unbekannt; daß es nicht Ammoniak oder letzteres, wie man gemeint hat, das Vehikel dafür sein könne, geht schon aus dem Umstande hervor,

daß der Geruch auch beim Befeuchten des Thons mit wäſſerigen Säuren auftritt.

§. 304. Bei Gelegenheit der an das Ammoniak, das Kali und die Phosphorſäure ſich anknüpfenden agronomiſchen Betrachtungen iſt wiederholt das Abſorptionsvermögen des Bodens gegen jene und andere für die Pflanzenernährung weſentlich in Betracht kommende Stoffe zur Sprache gekommen. Da an dieſen Wirkungen des Bodens deſſen thonige Gemengtheile einen vorzüglichen Antheil haben, ſo giebt uns der Thon die geeignetſte Veranlaſſung, die betreffenden Erſcheinungen noch etwas weiter im Allgemeinen zu beſprechen.

Schon längſt iſt die Eigenſchaft des Thons und des Eiſenoxyds, Ammoniak aus der Luft zu abſorbiren und zurückzuhalten, bekannt geweſen; ebenſo war es bekannt, daß die Zuſammenſetzung der in den Quellwäſſern von ſelbſt verhältnißmäßig geringen Tiefen gelöſten Stoffe nicht mit derjenigen der Waſſerauszüge oberer Bodenſchichten übereinſtimmt, daß namentlich der meiſtens reiche Gehalt der letzteren an organiſchen Stoffen ſich dort nicht wiederfindet und das Verhältniß des Kalis zum Natron bei beiden Löſungen ein verſchiedenes, das Quellwaſſer nämlich im Allgemeinen kaliärmer iſt. Später gab die mit der Verbreitung des Drainirens auftauchende Befürchtung, daß durch Ableitung des Waſſers aus dem Boden dieſem zu viele Pflanzennahrungsſtoffe entzogen werden möchten, Veranlaſſung zu genaueren Unterſuchungen des Drainwaſſers und Vergleichung der in demſelben gelöſten Stoffe mit den Beſtandtheilen der Ackerkrume; es ſtellte ſich heraus, daß gerade in Bezug auf einige der für die Pflanzenernährung wichtigſten Bodenbeſtandtheile die Befürchtung unbegründet war, da das Drainwaſſer einen ähnlichen Unterſchied gegen die löslichen Beſtandtheile der oberſten fruchtbaren Bodenſchicht zeigte wie die Quellwäſſer. Eine weitere Ausdehnung haben ſeit 1858 dieſe Erörterungen durch die ſogenannten lyſimetriſchen Verſuche von Höller und Evers genommen. Auch engliſche Chemiker beſchäftigten ſich mit ähnlichen Unterſuchungen, beſonders ſolchen über das Vermögen der Ackererde, gefaultem Harn, verdünnter Miſtjauche und Waſſerauszügen von Guano einzelne Beſtandtheile durch Abſorption zu entziehen. Aehnliche Beobachtungen hatte übrigens ſchon früher ein deutſcher Naturforſcher, J. P. Bronner, gemacht und in ſeiner Schrift „der Weinbau in Süddeutſchland“ ausgeſprochen: es komme den Erden und ſelbſt Sand und Sandſteinen die Fähigkeit zu, lösliche Humusſubſtanzen und Salze aufzunehmen und der auswaſchenden Wirkung reinen Waſſers zu entziehen, woraus gefolgert werden dürfe, daß die werthvollen Beſtandtheile des Düngers in der Bodenoberfläche zurückbehalten werden. Ganz beſonders gefördert wurde die Kenntniß von den Wirkungen der Bodenabſorption durch Liebig, dem ſpäter eine ganze Reihe von Agriculturchemikern folgte, wie Henneberg und Stohmann, Peters, Mulder, Rautenberg, Heyden ꝛc. Laſſen wir eine kurze Zuſammenſtellung der bisher gewonnenen Reſultate folgen. Näher ſich für die Sache Intereſſirende finden gründliche Belehrung in dem preis-

gekrönten Werke von Schumacher „die Physik des Bodens", sowie in den betreffenden agriculturchemischen Zeitschriften.

Die Absorption erstreckt sich auf die Basen Kali, Natron, Ammoniak, Kalk, Magnesia und Eisenoxyd sowie die Säuren Phosphorsäure, Kieselsäure und Schwefelsäure, ist aber nicht gleich für diese einzelnen Körper, denn besonders stark werden Ammoniak, Phosphorsäure und Kali, also die wichtigsten Pflanzennahrungsstoffe absorbirt. Salze werden von absorbirenden Erdgemischen in der Weise zersetzt, daß im Boden eine Umsetzung mit gewissen in ihm enthaltenen Salzen stattfindet. Wird z. B. eine Chlorkaliumlösung mit einer Ackererde zusammengebracht, so findet sich in der abfiltrirten Flüssigkeit alles Chlor entweder an Calcium oder Magnesium gebunden, während der größte Theil des Kaliums in der Erde zurückgeblieben ist. Salpetersäure wird vom Boden nicht absorbirt.

Was das eigentliche Wesen der Absorption betrifft, so ist durch die noch lange nicht abgeschlossenen Untersuchungen bis jetzt festgestellt, daß sie eine Folge sowohl von chemischen als von physikalischen Vorgängen ist. Welchem von beiden Vorgängen aber die Hauptrolle zuzuschreiben ist, läßt sich noch nicht mit Bestimmtheit entscheiden, wird aber jedenfalls sehr abhängig sein von der Art und Zusammensetzung des Bodens.

Die zahlreichen über die Bodenabsorption angestellten Versuche mit den daran geknüpften Folgerungen wurden zunächst dadurch bedeutungsvoll, daß sie in überzeugender und für weitere Forschung anregendster Weise die wunderbaren physikalisch-chemischen Bodenverhältnisse bestätigten, wodurch der Boden den auf ihn als Standort und Nahrungsquelle angewiesenen Pflanzen zu einem Reservoir der wichtigsten, dabei aber im Allgemeinen nur sparsam verbreiteten mineralischen Nährstoffe und zugleich zu einem Regulator für die Nahrungsaufnahme wird, sofern es jene den auswaschenden Wirkungen des meteorischen Wassers entzieht, den übrigen löslichen Salzen aber, deren Anhäufung über ein beschränktes Maß hinaus unzuträglich sein würde, den Abzug gestattet, so daß dasjenige, was aus den natürlichen ursprünglichen Bodenbestandtheilen, aus den Verwitterungs- und Verwesungsprodukten und aus den Düngstoffen im Boden zurückbleibt, als eine gewissermaßen präparirte und geläuterte Pflanzennahrung gelten kann. Die weitere Bedeutung der hierauf bezüglichen Versuche und Argumentationen liegt mehr nach der pflanzenphysiologischen Seite hin, nämlich in dem Hinweis auf die Thätigkeit der Wurzelorgane der Landpflanzen, welche gegenüber denen der plantae natantes nicht auf einfache Auffaugung der ihnen als wässerige Lösung dargebotenen Substanzen, sondern auf ein, man könnte es nennen aggressives Verhalten zu den durch Absorption dem gelösten Zustande entzogenen Nahrungsstoffen angewiesen sind.

Ende der anorganischen Chemie.

Sachregiſter.

A.

Abraumſalz 334.
Abſorption 173.
Adular 553.
Aequivalent, caloriſches 32.
Aequivalentgewicht 8.
Aetzbaryt 452.
Aetzkali 341.
Aetzkalk 461.
Aetzlauge 341.
Aetznatron 369.
Aetzſalz 343.
Affinität 5.
Alaun 548.
Alaunerde 541.
Albit 554.
Alicante-Soda 391.
Alkalimetalle 332.
Allotropie 42.
Aluminate 545.
Aluminit 548.
Aluminium 539.
" kieſelſaures 551.
" ſchwefelſaures 547.
Aluminiumchlorid 546.
Aluminiumhydroxyd 542.
Aluminiumoxyd 541.
Amalgame 313.
Amblygonit 405.
Amethyſt 186.
Amianth 538.
Ammoniak 408.
Ammoniakalaun 550.
Ammonium 410.
Ammonium, kohlenſ. 444.
" phosphorſ. 448.
" ſalpeterſ. 446.
" ſalpetrigſ. 446.
" ſchwefelſ. 447.
Ammoniumchlorid 440.
Ammoniumſulfhydrat 439.
Ammoniumſulfurete 438.
Amorphe Kohle 138.
Amphibol 538.
Analcim 557.
Analyſe 6.
Andaluſit 551.
Anhydrit 494.
Anorthit 555.
Anthophyllit 538.
Anthracit 139.
Antichlor 221.
Anzünden 40.
Apatit 245, 511.
Argand'ſche Oellampe 39.
Arragonit 486.
Arſen 260.
Arſenige Säure 262.
Arſenigſäure-Anhydrid 262.
Arſenik 263.
Arſenmetalle 322.
Arſenſäure 265.
Arſenſäure-Anhydrid 265.
Arſenwaſſerſtoff 265.
Asbeſt 538.
Atom 7.
Atomgewicht 7.
Atomigkeit 12.
Atomtheorie 7.
Augit 537.
Auripigment 266.
Auslöſchen 40.

B.

Baker-Guano 511.
Barilla 391.
Baryt 452.
Barythydrat 452.
Baryum 450.
" kohlenſaures 454.
" ſchwefelſaures 455.
Baryumhydroxyd 452.
Baryumoxyd 452.
Baryumſuperoxyd 453.
Batrachit 537.
Bergflachs 538.
Bergkork 538.
Berzeliuslampe 39.
Bittererde 522.
Bittерſalz 530.
Bitterſpath 528.
Blau-Eiſenerde 246.
Blauſäure 301.
Bleikammern 209.
Bleikammerkryſtalle 215.
Bologneſer Leuchtſtein 454.
Bononiſcher Leuchtſtein 232.
Bor 181.
Boracit 373.
Borax 403.
Borchlorid 273.
Bordiamanten 181.
Borfluorwaſſerſtoffſäure 296.
Borſäure 181.
Borſaures Natrium 403.
Borſtickſtoff 182.
Braunkohle 140.
Braunſpath 528.
Braunſtein 18.
Brom 286.
Bromammonium 443.
Bromkalium 348.
Brommagneſium 525.
Bromoxyde 289.
Bromſäure 289.
Bromwaſſerſtoffſäure 289.
Bronzit 537.
Bruſhit 515.
Bunſen'ſche Lampe 39.

C.

Cäſium 407.
Calcination 26.
Calcium 457.
" kieſelſaures 515.
" kohlenſaures 478.

Calcium phosphorſ. 508.
" ſalpeterſ. 494.
" ſchwefelſ. 494.
" unterchlorigſ. 516.
Calciumhydroxyd 464.
Calciumoxyd 461.
Carbonyl 177.
Chabaſit 557.
Chiliſalpeter 395.
Chlor 266.
Chloraluminium 546.
Chlorammonium 440.
Chlorbaryum 453.
Chlorbor 273.
Chlorbrom 289.
Chlorcalcium 476.
Chlorhydrat 269.
Chlorige Säure 276.
Chlorit 558.
Chloritſchiefer 558.
Chlorkalium 347.
Chlorkalk 516.
Chlorknallgas 270.
Chlorlithium 406.
Chlormagneſium 525.
Chlormetalle 319.
Chlornatrium 371.
Chloroxyde 275.
Chlorſäure 277.
Chlorſtickſtoff 272.
Chlorwaſſer 269.
Chlorwaſſerſtoffſäure 277.
Chryſolith 535.
Coeleſtin 456.
Colloïde 193.
Conſtitutionsformel 11.
Contactwirkungen 67.
Cyan 298.
Cyanammonium 444.
Cyanit 551.
Cyankalium 349.
Cyanwaſſerſtoffſäure 301.

D.

Dampf 83.
Dampfdichte 10.
Desoxydation 25.
Diallag 537.
Dialyſe 192.
Diamant 134.
Diamantkohlenſtoff 134.
Diaſpor 543.
Diffuſion 172.
Diophit 537.
Diorit 554.
Dioritporphyr 554.
Diſthen 551.
Dithionige Säure 221.
Dithionſäure 220.
Dolomit 528.
Doppelſalze 327.
Doppelſpath, isländiſcher 486.
Dornſtein 383.
Dreibaſiſche Säuren 113.
Dreifach-Schwefelarſen 266.
Dunſtſättigung 83.

E.

Eau de Javelle 275.
Einbaſiſche Säuren 113.
Eis 71.
Eiſenapatit 246.
Eiſenblau 246.
Eisſpath 553.
Eklogit 539.
Elektrochemiſche Theorie 29.
Elemente 6.
Entbindungsrohr 17.
Epidot 555.
Epiſtilbit 558.
Eudiometer 65.

F.

Faſergyps 495.
Feldſpath 552.
Feldſtein 554.
Flamme 36.
Flötzdolomit 529.
Fluor 294.
Fluor-Aluminium-Natrium 547.
Fluorammonium 443.
Fluorbor 294.
Fluorborſäure 296.
Fluorcalcium 477.
Fluorkalium 348.
Fluorwaſſerſtoffſäure 296.
Flußſäure 296.
Flußſpath 477.
Formeln, chemiſche 11.
Frauenglas 495.

G.

Gaſometer 20.
Gebläſelampen 39.
Gefrieren 71.
Gehlenit 555.
Gibbſit 550.
Glauberit 397, 508.
Glauberſalz 397.
Glimmerartige Mineralien 555.
Glühhitze 25.
Granat 555.
Graphit 137.
Grüneiſenſtein 246.
Guano 511.
Gyps 494.
Gypsſpath 495.

H.

Haarſalz 547.
Harmatom 558.
Heterosit 246.
Hirſchhornſalz 445.
Holzkohle 141.
Hornblende 538.
Howland-Guano 511.
Hüttenproceſſe 324.
Huralit 246.
Hydrargillit 543.
Hydrate 95.
Hydrauliſcher Mörtel 468.
Hydrooxygengaslicht 62.
Hydromagneſit 529.
Hydroxyde 95.
Hydroxyl 95.
Hygroſkopicität 86.
Hyperſthen 537.
Hypochlorit 246.

J.

Jarvis-Guano 511.
Javelliſche Lauge 275.
Idokras 555.
Jod 290.
Jodammonium 443.
Jodkalium 348.
Jodoxyde 293.
Jodſäure 293.
Jodwaſſerſtoffſäure 293.
Isländiſcher Doppelſpath 486.
Itakolumit 134.

K.

Kältemiſchungen 76.
Kainit 533.
Kalait 551.
Kali 341.
Kalialaun 548.
Kali-Albit 554.
Kalifeldſpath 552.
Kalihydrat 341.
Kaliſalpeter 355.
Kalium 333.
" chlorſaures 365.
" kieſelſaures 363.

Kalium, kohlensaures, neutrales 350.
Kalium, kohlensaures, saures 354.
Kalium, phosphors. 362.
" salpetersaures 355.
" schwefelsaures, neutrales 360.
Kalium, schwefelsaures, saures 361.
Kalium, überchlorsaures 366.
" unterchlorigsaures 366.
Kaliumamid 350.
Kaliumhydroxyd 341.
Kaliumoxyd 341.
Kaliumsulfhydrat 347.
Kaliumsulfuret 346.
Kaliumsuperoxyd 341.
Kaliwasserglas 364.
Kalk, Kalkerde 461.
" gebrannter 461.
" gelöschter 464.
Kalkhydrat 464.
Kalksalpeter 494.
Kalkschwefelleber 475.
Kalkspath 486.
Kalkwasser 470.
Kaolin 559.
Karnallit 525.
Katzengold, Katzensilber 556.
Keimung 46.
Kelp 391.
Kesselstein 489.
Kiesel 183.
Kieselerde 184.
Kieselfluorkalium 349.
Kieselfluorwasserstoffsäure 297.
Kieselsäure 184.
Kieselsäure-Anhydrid 185.
Kieselsaures Aluminium 551.
" Calcium 515.
" Kalium 363.
" Magnesium 535.
" Natrium 402.
Kieserit 373.
Knallgas 64.
Knochenkohle 151.
Kochen des Wassers 87.
Kochsalz 371.
Königswasser 284.
Kohlemetalle 322.
Kohlenblende 139.
Kohlenkalkstein 480.
Kohlenoxyd 179.
Kohlenoxydkalium 350.
Kohlensäure 163.
Kohlensaures Ammonium 444.
Kohlensaures Baryum 454.
" Calcium 478.
" Kalium 350.
" Lithium 406.
" Magnesium 526.
" Natrium 388.
Kohlenstoff 133.
Kokkolith 537.
Koprolithen 246.
Korund 541.
Kreide 482.
" spanische 536.
Kreuzstein 558.
Kryolith 547.
Krystalloïde 192.
Krystallwasser 95.

L.

Labrador 555.
Legirungen 313.
Lepidolith 405, 556.
Leucit 554.
Lithium 404.
" kohlensaures 406.
" phosphorsaures 406.
Lithiumhydroxyd 406.
Lithiumoxyd 406.
Lithiumspodumen 554.
Löthrohr 39.
Luftsäure 164.
Luftgas 133.

M.

Magnesia 522.
Magnesiaglimmer 556.
Magnesiahydrat 523.
Magnesit 526.
Magnesium 518.
" kieselsaures 535.
" kohlensaures 526.
" phosphors. 533.
" salpetersaures 530.
" schwefelsaures 530.
Magnesiumhydrosulfid 526.
Magnesiumhydroxyd 523.
Magnesiumoxyd 522.
Manganoxyd 18.
Manganoxydul 18.
Mangansuperoxyd 18.
Marienglas 495.
Marmalith 536.
Marmor 479.
Meerschaum 537.
Mephitische Luft 97.
Mergel 492.
Messen von Gasen 20.
Metalle 303.
Metallkalke 26.
Metalloïde 15.
Metaphosphorsäure 257.
Molekül 7.
Molekulargewicht 9.
Muschelkalk 481.
Muttererde 357.

N.

Natrium 366.
" anderthalbfach kohlensaures 394.
Natrium, borsaures 403.
" doppeltkohlensaures 394.
Natrium, kieselsaures 402.
" kohlensaures, neutrales 388.
Natrium, kohlensaures, saures 394.
Natrium, phosphors. 400.
" salpetersaures 395.
" schwefelsaures, neutrales 397.
Natrium, schwefelsaures, saures 399.
Natrium, schwefligsaures 399.
" unterschwefligs. 400.
Natriumamid 371.
Natriumhydroxyd 369.
Natriumoxyd 369.
Natron 369.
Natronalaun 550.
Natron-Feldspath 554.
Natronhydrat 369.
Natronlauge 370.
Natronsalpeter 395.
Natron-Spodumen 554.
Natronwasserglas 403.
Nitrate 127.
Nitrogenium 97.
Nitroverbindungen 129.

O.

Ofenruß 194.
Oligoklas 554.
Olivin 535.
Ophit 536.
Orthoklas 552.
Osteolith 246, 511.
Oxydation 25.
Oxyde 17.
Oxydule 24.
Ozon 42.

P.

Paracyan 300.
Pentathionsäure 222.
Peridot 535.
Periklas 522.
Periklin 554.
Petalit 554.
Phlogiston 27.
Phosphan 244.
Phosphor 232.
Phosphorchlorid 274.
Phosphorchlorür 274.
Phosphorige Säure 259.
Phosphorit 245, 511.
Phosphorkalium 350.
Phosphormetalle 322.
Phosphoroxychlorid 274.
Phosphorsäure 244.
Phosphorsäure-Anhydrid 258.
Phosphorsaures Aluminium 550.
Phosphorsaures Ammonium 448.
Phosphorsaures Ammonium-Magnesium 533.
Phosphorsaures Calcium 508.
Phosphors. Kalium 362.
Phosphors. Lithium 406.
Phosphors. Magnesium 533.
Phosphors. Natrium 400.
Phosphorwasserstoff 242.
Pikrolith 536.
Pikrosmin 537.
Platinsalmiak 437.
Pneumatische Wanne 20.
Polyhalit 373.
Polykieselsäuren 187.
Portland-Cement 469.
Porzellanthon 559.
Pottasche 352.
Processe, chemische 11.
Psychrometer 89.
Puzzolane 469.
Pyromorphit 246.
Pyrophosphorsäure 256.
Pyrophosphorsaures Magnesium 533.
Pyroschwefelsäure 212.
Pyroxen 537.

Q.

Quecksilberoxyd 17.

R.

Radikale 14.
Rauhwacke 481.
Reactionen 11.
Realgar 266.
Reif 71.
Rhodanallyl 202.
Rhodanammonium 440.
Rhodankalium 349.
Rohsalpeter 358.
Rohschwefel 199.
Rothkohle 142.
Rubidium 407.
Rubin 541.
Ruß 154.
Ryakolith 554.

S.

Säureradikale 327.
Salmiak 440.
Salmiakgeist 428.
Salpeter 355.
Salpetererde 357.
Salpeterplantagen 356.
Salpetersäure 114.
Salpetersäure-Anhydrid 121.
Salpetersäure, rothe rauchende 120.
Salpetersaures Ammonium 446.
Salpetersaures Calcium 494.
Salpetersaures Kalium 355.
Salpetersaures Magnesium 530.
Salpetersaures Natrium 395.
Salpetrige Säure 129.
Salpetrigsäure-Anhydrid 130.
Salze 326.
Salzsäure 277.
Salzsoolen 374.
Saphir 541.
Sauerstoff 16.
Säuren 112.
Scheidewasser 114.
Schmelztemperatur 73.
Schnee 71.
Schornsteinruß 154.
Schwarzkohle 139, 143.
Schwefel 198.
Schwefelallyl 202.
Schwefelaluminium 546.
Schwefelammonium 438.
Schwefelbaryum 458.
Schwefelblumen 199.
Schwefelcalcium 474.
Schwefelchlorid 278.
Schwefelchlorür 273.
Schwefelcyanammonium 440.
Schwefelcyankalium 349.
Schwefelkalium 346.
Schwefelkohlenstoff 229.
Schwefelmagnesium 526.
Schwefelmetalle 317.
Schwefelmilch 201.
Schwefelsäure 205.
Schwefelsäure-Anhydrid 210.
Schwefelsaures Aluminium 547.
Schwefels. Ammonium 447.
" Baryum 455.
" Calcium 494.
" Kalium 360.
" Magnesium 530.
" Natrium 397.
Schwefelstickstoff 230.
Schwefeltetrachlorid 274.
Schwefelwasserstoff 222.
Schwefelwasserstoff-Wasser 226.
Schweflige Säure 216.
Schwefligsäure-Anhydrid 216.
Schwefligsaures Natrium 399.
Schwerspath 455.
Seifenstein 369, 536.
Selen 230.
Selenige Säure 231.
Selensäure 231.
Senföl, ätherisches 202.
Serpentin 536.
Sicherheitslampe Davy's 64.
Sieden des Wassers 87.
Silicate 196.
Silicium 183.
Siliciumchlorid 273.
Siliciumchloroform 273.
Siliciumfluorid 296.
Siliciumoxyde 183.
Siliciumwasserstoff 188.
Smaragdit 539.
Smirgel 541.
Soda 388.
Sombrerit 511.
Spanische Kreide 536.
Speckstein 536.
Stangenschwefel 199.
Staßfurtit 373.
Steatit 536.
Steinkohle 139.
Steinmergel 481.
Steinsalz 371.

Stickoxyd 130.
Stickoxydul 132.
Stickstoff 97.
Stickstoffkalium 350.
Stickstoffmagnesium 522.
Stickstoffmetalle 323.
Stickstoffnatrium 371.
Stickstoffoxyd 130.
Stickstoffoxydul 132.
Stilbit 557.
Strahlstein 538.
Strontian 457.
Strontianit 456.
Strontium 456.
Strontiumoxyd 457.
Struvit 534.
Suboxyde 24.
Sulfide 205.
Sulfocyankalium 349.
Sulfokohlensäure 230.
Sulfüre 205.
Sulfurylchlorid 219.
Superoxyde 24.
Superphosphat 513.
Synthese 6.

T.

Tachhydrit 373, 525.
Tafelspath 516.
Talk 535.
Talkerde 522.
Talkspath 527.
Tellur 232.
Tetrathionsäure 221.
Thenardit 397.
Thierkohle 151.
Thon 558.
Thonerde 541.
Thonerdehydrat 542.
Thongyps 495.
Thonmergel 481.
Tinkal 403.
Topas, orientalischer 541.
Torfkohle 148.
Träß 469.
Tremolith 538.
Triphan 405, 554.
Triphylin 246.
Triplit 246.
Trithionsäure 221.
Türkis, orientalischer 551.
Tusche 155.

U.

Ueberbromsäure 289.
Ueberchlorsäure 277.
Ueberchlorsaures Kalium 19.
Unterbromige Säure 289.
Unterchlorige Säure 275.
Unterchlorigsaures Calcium 516.
Unterchlorsäure 276.
Unterjodsäure 293.
Unterphosphorige Säure 260.
Untersalpetersäure 128.
Unterschwefelsäure 220.
Unterschweflige Säure 221.
Unterschwefligsaures Natrium 400.
Uralit 539.

V.

Valenz 12.
Varec-Soda 391.
Verbindungen, chemische 3.
- gesättigte 14.
- ungesättigte 14.
Verbrennungsproceß 25.
Verbrennungswärme 30.
Verdampfen des Wassers 83.
Verwandtschaftseinheit 12.
Verwitterung 562.
Vitriolöl 205.
Vivianit 246.

W.

Wagnerit 246.
Wärme, latente 75.
- specifische 80.
Wärmebindung 75.
Wärmecapacität 79.
Wärmeeinheit 29.
Wasser 69.
- destillirtes 70.
Wasserdampf 83.
Wasserglas 403.
Wasserstoff 59.
Wasserstoffsäure 277.
Wasserstoffsuperoxyd 95.
Wasserstoffsupersulfid 228.
Wawellit 246. 551.
Weinsteinsalz 351.
Werthigkeit 12.
Witherit 454.
Wollastonit 516.
Wonnegas 133.

Z.

Zeolithe 557.
Zoisit 555.
Zweibasische Säuren 113.
Zweifach-Schwefelarsen 266.

Leipzig. Druck von Grimme & Trömel.

Professor Dr. Franz Schulze's

Lehrbuch

der

Chemie für Landwirthe

zum

Gebrauche bei Vorlesungen
an landwirthschaftlichen Lehranstalten

und

zum Selbstunterrichte.

In der dritten Auflage neu bearbeitet

von

Dr. Th. Hübener,
Lehrer an der Landwirthschaftsschule zu Flensburg.

Vierte unveränderte Auflage.

Zweiter Band.

Organische Chemie.

Leipzig, 1881.
Baumgärtner's Buchhandlung.

Inhaltsübersicht des zweiten Bandes.

Seite

Einleitung.

Begriff und Inhalt der organischen Chemie, sowie ihre Beziehungen zur Landwirthschaft 1
Bestandtheile der lebenden Körper 2
Die unorganischen Bestandtheile der Pflanzen 9
Charakteristik der organischen Substanzen 53
Physikalische Eigenschaften der organischen Stoffe 61
Die organische Elementaranalyse . 66

Specielle organische Chemie.

I. Sumpfgas-Derivate.

Erste Gruppe.

Kohlenwasserstoffe der Reihe $C_n H_{2n+2}$ 75
Alkohole der Reihe $C_n H_{2n+2} O$
Methylalkohol 77
Aethylalkohol 80
Säuren der Reihe $C_n H_{2n} O_2$ (Fettsäuren) 169
Ameisensäure 173
Essigsäure 176
Die übrigen Fettsäuren . . . 191
Aldehyde der Fettsäuren . . . 208

Zweite Gruppe.

Kohlenwasserstoffe u. Derivate der Reihe $C_n H_{2n}$ 205

Dritte Gruppe.

Kohlenwasserstoffe u. Derivate der Reihe $C_n H_{2n-2}$ 210

Vierte Gruppe.

Alkohole $C_n H_{2n+2} O_2$ (Glycole) 211
Die Milchsäure 212

Seite

Die Oxalsäure 215
Die Bernsteinsäure 222

Fünfte Gruppe.

Dreisäurige Alkohole.
Das Glycerin 228
Die Fette 231
Säuren der fünften Gruppe . 258

Sechste Gruppe.

Weinsäure 261
Citronensäure 269

Siebente und achte Gruppe 272

Säuren der achten Gruppe . . 275
Kohlehydrate 279
Cellulose 281
Anhang zur Cellulose (Lignin ꝛc.) 303
Die Stärke 309
Stärkeähnliche Körper 333
Gummi und Pflanzenschleim . . 336
Die Zuckerarten 337
Der Rohrzucker 338
Traubenzucker und Fruchtzucker . 371
Der Milchzucker 386
Andere Zuckerarten 389

Neunte Gruppe.

Cyanverbindungen 392

Zehnte Gruppe.

Derivate der Kohlensäure . . . 395

II. Benzol-Derivate (aromatische Verbindungen). 400

Erste Gruppe.

Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n-6}$ . . 402
Benzol 402
Toluol 404
Andere hierher gehörende Kohlenwasserstoffe 407
Phenole 408

Seite

Alkohole 412
Aldehyde 414
Säuren 415
Zweite Gruppe. 426
Dritte Gruppe. 429

III. Naphtalin- und Anthracen-Derivate.
Naphtalin 433
Anthracen 434

IV. Glykoside 436
Die Gerbsäuren 445

V. Pflanzenstoffe von noch nicht bekannter Constitution.
Erste Gruppe.
Säuren 457
Zweite Gruppe.
Die Alkaloide 459

Seite

Dritte Gruppe.
Pflanzenfarbstoffe, Bitterstoffe ꝛc. 478
Vierte Gruppe.
Aetherische Oele und Campher . 495
Fünfte Gruppe.
Die Harze 507
Sechste Gruppe.
Pektinkörper, Pflanzengallerte . . 516

VI. Die eiweißartigen Substanzen oder Proteinstoffe. 521
Allgemeine Charakterisirung . . 532
Albumin oder Eiweiß 539
Pflanzenfibrin u. verwandte Stoffe 543
Pflanzencaseïn. 557

VII. Die humusartigen Körper 561
Die Bedeutung des Humus für die Pflanzenernährung 593

Zweiter Theil.

Organische Chemie.

Einleitung.

Begriff und Inhalt der organischen Chemie, sowie ihre Beziehung zur Landwirthschaft.

§. 1. Die organische Chemie ist die Lehre von den Kohlenstoffverbindungen, und als solche lehrt sie uns nicht nur die Verbindungen des Kohlenstoffs kennen, welche sich in den Organismen finden, sondern auch alle diejenigen, die sich aus diesen oder aus unorganischen Verbindungen darstellen lassen.

Das Studium dieser organischen Verbindungen können wir nach einer doppelten Richtung hin betreiben, einmal, sofern wir das Vorkommen, die Zusammensetzung und die gesammten Eigenschaften dieser Stoffe erforschen, oder sofern wir suchen, ihren Ursprung, ihre allmälige Umgestaltung und besonders ihre lebendige Beziehung zu dem Organismus, dem sie angehören, zu ermitteln. Wir bezeichnen diese beiden Richtungen als die rein chemische und die physiologische. Für unsern, auf die Landwirthschaft bezüglichen Standpunkt dürfen wir keine dieser beiden Richtungen einseitig verfolgen: denn abgesehen davon, daß sie sich gegenseitig bedingen, und also die eine ohne Berücksichtigung der andern gar nicht denkbar ist, so bietet sich die organische Chemie nach beiden besonderen Beziehungen als eine der vorzüglichsten Grundlagen der Landwirthschaftswissenschaft dar. Wir lernen durch sie einerseits die Bestandtheile der landwirthschaftlichen Produkte kennen, und entnehmen daraus die richtigen Grundsätze für deren Werthschätzung, zweckentsprechende Behandlung und höhere Verwerthung. Andererseits erwartet die Landwirthschaft von der organischen Chemie Belehrung und Aufschluß über alle diejenigen Lebensbedingungen und Vorgänge in den Pflanzen und Thieren, welche es bei der Ernährung und dem Wachsthum derselben mit der Stoffbildung, also dem Hauptziele der landwirthschaftlichen Produktion, zu thun haben.

Bestandtheile der lebenden Körper.

§. 2. Fast alle Substanzen, aus welchen der Thier- und Pflanzenkörper zusammengesetzt ist, sind der lebenden Natur eigenthümlich und kommen nicht im Mineralreiche, als diesem ursprünglich angehörig, vor, sondern werden erst im Organismus durch den Lebensproceß gebildet. Diese Verbindungen, ebenso wie gewisse ihrer Selbstentmischungs- oder künstlichen Zersetzungsprodukte heißen vorzugsweise organische Substanzen. Dergleichen sind z. B.: die Stärke und der Kleber des Getreides; der Zucker und das Eiweiß in den Rüben; der Zell- und Holzstoff in der Bastfaser des Flachses und im Holze; die öligen Bestandtheile der Samen unserer Oelgewächse; die harzigen Stoffe in den Nadelhölzern; die Weinsteinsäure in dem Safte der Weintrauben; die vielen Farb-, Riech-, Gift- und Arzneistoffe in den verschiedensten Gewächsen; ferner der Käsestoff, die Fette (Butter) und der Milchzucker in der Milch; das Eiweiß im Ei und im Blute; der sich beim Kochen in Leim verwandelnde Bestandtheil der Sehnen und des Zellgewebes u. s. w.

Außer diesen organischen Substanzen aber finden wir in jedem lebenden Körper als durchaus wesentliche Bestandtheile chemische Verbindungen, die der Mineralwelt angehören; sie heißen die unorganischen Bestandtheile der Pflanzen und Thiere. Verbrennen wir einen organischen Körper, so bleiben die meisten von diesen Stoffen als ein unverbrennlicher erdiger oder salziger Rückstand übrig, welchen wir Asche nennen. Das Wasser, von welchem alle festen Theile des Organismus durchfeuchtet oder aufgelöst waren, verflüchtigt sich gleichzeitig mit den Produkten der Verbrennung der verbrennlichen organischen Substanz, unter welchen sich namentlich Kohlensäure, Stickstoffgas und eine neugebildete Portion Wasser befinden. Die thierischen Knochen geben uns wegen der großen Menge unorganischer Substanz, welche in ihnen enthalten ist, ein sehr instructives Beispiel für das gleichzeitige Vorhandensein von beiderlei Bestandtheilen in einem lebenden Körper. Zugleich tritt an ihnen sehr deutlich hervor, von welch großer Bedeutung die unorganischen Bestandtheile für die Lebensverrichtungen des Organismus sein können, dem sie angehören. Für die Verrichtung der Knochen ist es wesentlich, daß sie einen gehörigen Grad von Festigkeit haben. Diesen Grad von Festigkeit verdanken sie aber hauptsächlich dem phosphorsauren Calcium, welches über die Hälfte von dem Gewichte ihrer trocknen Substanz ausmacht (vgl. Bd. I. pag. 234).

Wenn wir uns im Folgenden zunächst im Allgemeinen mit den Bestandtheilen der lebenden Körper beschäftigen und die Quellen aufsuchen wollen, aus denen diese stammen, so haben wir dabei in erster Reihe nur die Pflanzen zu berücksichtigen, da ja die Thiere ihre Nahrung nur dem Pflanzenreiche entnehmen.

§. 3. Die Elementarbestandtheile aller chemischen Verbindungen, welche wir in den lebenden Körpern antreffen, lassen sich, als in deren

Nahrungsstoffen enthalten, und ihrem letzten Ursprunge nach aus der unorganischen Welt herstammend, nachweisen.

So einfach und selbstverständlich dieser Satz heute erscheint, so hat es doch langjähriger Forschungen bedurft, um seine Wahrheit experimentell nachzuweisen und ihm unbeschränkte Annahme von Seiten der Wissenschaft zu verschaffen. Die vielen zu diesem Zwecke ausgeführten Arbeiten sind die wesentlichsten Förderungsmittel der wissenschaftlichen Landwirthschaft gewesen, was am besten aus einer kurzen Darstellung der Geschichte dieser Forschungen erhellt.

Durch voreilige Schlußfolgerungen, zu welchen man aus unvollständig ausgeführten und in ihren Ergebnissen unrichtig verstandenen Versuchen gelangt war, zum Theil auch durch falsche naturphilosophische Speculation verleitet, hatte man früher die Ansicht geltend gemacht: manche von den Elementarbestandtheilen lebender Körper, u. a. Schwefel, Phosphor, Eisen, Silicium, Kalium, Calcium, brauchten als solche, oder in Form von bekannten chemischen Verbindungen derselben, nicht von außen aufgenommen zu werden, sondern würden im Organismus durch dessen Lebenskraft erzeugt. Als Material, woraus sie entstehen sollten, dachte man sich entweder andere Elementarstoffe, oder wohl gar die sogenannten Imponderabilien (besonders Licht und Wärme). Wäre das erstere der Fall, so wäre damit der Begriff, den man mit dem Namen Element zu bezeichnen pflegt, vollständig hinfällig geworden; die Vorstellung aber, wie Licht und Wärme sich in verschiedene wägbare Stoffe verwandeln sollten, ist vollständig unklar.

§. 4. Die erste Anregung zu näheren Untersuchungen über den Ursprung der in den lebenden Körpern sich anhäufenden festen Substanzen wurde durch mehrfältige, von der 2. Hälfte des 17. Jahrhunderts an angestellte Beobachtungen über die Zunahme des Gewichtes von Pflanzen gegeben, welche man in abgeschlossenen und mit ihrem Inhalte an festen erdigen Stoffen gewogenen Töpfen wachsen ließ. Die geringe Gewichtsverminderung der Erde während eines längeren Zeitraums stand in keinem Verhältnisse zu der bedeutenden Gewichtszunahme der in dieser Erde wurzelnden Gewächse. Dies verleitete zu dem Schlusse: sowohl alle näheren Bestandtheile der Pflanzen (damit ist ihre verbrennliche organische Substanz gemeint), als auch alle in ihr vorkommenden Erden und Salze würden aus dem von ihr aufgenommenen Wasser bereitet. Die Bedenken, welche schon damals gegen solche Ansichten erhoben wurden, waren weniger von umsichtig für diesen Zweck angestellten Versuchen, als vielmehr von den allgemeinen Beobachtungen über die Abhängigkeit der Pflanzen von der Bodenmischung entnommen. Indessen führte auch der experimentelle Weg vielfach zu denselben negativen Resultaten. Einen festen Anhalt zur weiteren Lösung des Problems gewann man erst seit dem letzten Viertel des vorigen Jahrhunderts durch die an die Entdeckung des Sauerstoffs sich anschließenden Untersuchungen Priestley's, Senebier's, Ingenhouß's über Pflanzenrespiration, welche zu Anfang des gegenwärtigen Jahrhunderts in dem berühmten Genfer Gelehrten, Theodor de Saussure, ihren eigentlichen Meister

fanden. Durch diese Untersuchungen, und namentlich diejenigen derselben, welche es mit der Beziehung der atmosphärischen Kohlensäure zur Ernährung der Gewächse zu thun hatten, wurde es möglich, die Frage nach dem Ursprunge des verbrennlichen Theils der Gewächse, welcher mit Ausnahme weniger Fälle die Hauptmasse von deren fester Substanz ausmacht, dahin zu beantworten: daß der Kohlenstoff der organischen Körper hauptsächlich aus der atmosphärischen Kohlensäure stammt. Aus Kohlenstoff aber in Verbindung mit den Elementen des, den Gewächsen ohnedies unentbehrlichen und als solches von jeher anerkannten, Wassers sind die meisten Pflanzenstoffe zusammengesetzt. Die Elementarstoffe, welche außer dem Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zur Constituirung des verbrennlichen Theils der Gewächse beitragen, namentlich der Stickstoff, wurden in Bezug auf ihre Menge und ihren Ursprung erst später Gegenstand der Naturforschung.

In Verbindung mit seinen schönen Untersuchungen über die Ernährung der Pflanzen aus den Bestandtheilen der Atmosphäre und über ihre sonstige Wechselwirkung mit der atmosphärischen Luft verfolgte Saussure auf experimentellem Wege zugleich das Problem des Ursprungs der in den Gewächsen enthaltenen unverbrennlichen Bestandtheile. Er sagt selbst in seinen hierüber 1804 erschienenen „Recherches chimiques sur la végétation“: „Diese Arbeit (über den Ursprung der Asche in den Pflanzen) hat mir mehrere neue Entdeckungen eingetragen, welche beweisen, daß alle hierauf bezüglichen Fragen gelöst werden können, ohne der Vegetation schaffende Kräfte und Verwandlungen beizumessen, die den bekannten Beobachtungen zuwider sind.“

Soviel Licht nun auch diese Untersuchungen de Saussure's über die mineralischen Bestandtheile der Gewächse verbreiteten, insbesondere was ihren Ursprung, ihre Verschiedenheit nach Menge und relativer Mischung in verschiedenen Pflanzen, in verschiedenen Theilen einer und derselben Pflanze, und je nach der Bodenbeschaffenheit betrifft; so erschien dennoch den Naturforschern das Problem noch nicht gelöst. Es tauchten sogar noch Zweifel darüber wieder auf: ob die Bestandtheile der Asche, z. B. das Kali, in den Gewächsen schon präexistiren oder erst durch die Verbrennung, wenn auch nur theilweise, entständen, — Zweifel, welche dem damaligen Standpunkte der Chemie nicht mehr entsprachen, obschon sie in der Zeit, wo sie am meisten Gegenstand der Forschung waren, namentlich zu Anfange des 18. Jahrhunderts, vollkommen gerechtfertigt gewesen sein mochten. Auf Veranlassung einer von der holländischen Gesellschaft der Wissenschaften gestellten Preisaufgabe über dieses Thema erschien im Jahre 1819 eine Schrift von J. F. John: „Ueber die Ernährung der Pflanzen im Allgemeinen und den Ursprung der Pottasche und anderer Salze in ihnen insbesondere.“ Durch die in dieser Schrift niedergelegten Untersuchungen konnte jeder Zweifel, die Präexistenz des Kali's in den Pflanzen vor der Einäscherung betreffend, als beseitigt angesehen werden.

§. 5. Noch lange Zeit hindurch hat sich der Einfluß geltend gemacht, den zu Anfang dieses Jahrhunderts bekannt gewordene ungenaue

Versuche und aus denselben hergeleitete Trugschlüsse auf die Ansicht über das Vermögen der organischen Körper, Elementarstoffe zu produciren, ausübten. Unter diesen Versuchen mögen folgende hervorgehoben werden:

Die Berliner Akademie der Wissenschaften hatte die Preisfrage gestellt: „Von welcher Art sind die erdigen Bestandtheile, welche man durch Hülfe der chemischen Zergliederung in den verschiedenen inländischen Getreidearten findet? Treten diese in solche so ein, wie man sie darin findet, oder werden sie durch die Lebenskraft und durch die Wirkung der Organe der Vegetation erzeugt?“ Diese Preisfrage wurde von Schrader und Neumann beantwortet, und unter dem Titel veröffentlicht: Zwei Preisschriften über die eigentliche Beschaffenheit und Erzeugung der erdigen Bestandtheile in den verschiedenen inländischen Getreidearten, von J. Ch. C. Schrader, Apotheker in Berlin, und J. S. R. Neumann, Inspector und Pastor zu Templin. Herausgegeben von der K. Akademie der Wissenschaften zu Berlin. Berlin 1800. Der Weg, den Schrader bei dieser Untersuchung eingeschlagen hatte, verdient die Anerkennung, daß er derjenige der exacten Forschung war. Er verfehlte jedoch das Ziel, da nicht alle zur Ermittelung der Wahrheit erforderlichen Bedingungen erfüllt wurden. Die Versuche beschränkten sich auf Roggen und Gerste. Es wurde zuvörderst die Menge und Zusammensetzung des unverbrennlichen Rückstandes untersucht, welchen diese Getreidearten beim Einäschern liefern. Darauf säete Schrader eine Anzahl Körner in theils mit ausgewaschenen Schwefelblumen, theils mit Baumwolle gefüllte Glas- und Porzellangefäße, welche in großen mit Glasfenstern versehenen Kästen dem Luftzuge und der Sonne im Garten ausgesetzt wurden. Zur Befeuchtung der in diesem Medium sich entwickelnden Pflanzen diente kohlensäurehaltiges destillirtes Wasser. Auf diese Weise gelang es, 28 Roggen- und 12 Gerstenhalme von 12—14 Zoll Länge mit samenlosen Aehren zu erhalten. Getrocknet wogen dieselben 108 Gran, d. i. 5mal soviel als die ausgesäeten Körner. Die Analyse wies darin 2,1 Gran, d. i. eine ungleich größere Menge unverbrennlicher Substanz, als in den Samenkörnern enthalten gewesen war, und eine relativ sogar noch größere Menge an Kieselerde, Magnesia, Kalk ꝛc. nach, als in solchen Kornhalmen, die sich in gewöhnlicher Erde entwickelten: denn ein gleich großes Gewicht der letzteren gab nur 2 Gran Asche. Die Menge der Asche, welche er aus 28 Roggen- und 12 Gerstenkörnern erhielt, betrug nur $^1/_2$ Gran. Mit bloßem Roggen experimente Schrader in etwas größerem Maßstabe: er ließ 3494 Roggenkörner in Schwefel wachsen, soweit die Entwickelung vor sich ging. Die größeren und kleineren Halme nebst den Wurzelfasern und den Resten der Samenhäute wogen trocken 437 Gran, und lieferten 15,1 Gran Asche, während eine ebensogroße Zahl ungekeimter Roggenkörner nur 7,9 Gran unverbrennlichen Rückstand gab. Ferner verbreitete er 1 Pfund Roggenkörner in Porzellangefäßen, ebenso viel in eisernen Schalen, ein paar Linien hoch, und benetzte sie, so oft es nöthig war, mit kohlensäurehaltigem destillirtem Wasser. Die Entwickelung dieser Samenkörner erfolgte nun also unter ähnlichen Umständen wie bei der Malzbereitung. Der Roggen keimte

und trieb in 6 Wochen Halme von 6—8 Zoll, wobei die Pflanzen durch überdeckte Glaskästen und luftige Ueberhänge vor Staub geschützt waren. Nach dem Trocknen wog die ganze Masse der entwickelten organischen Substanz nur etwas mehr als $^1/_3$ von dem Gewichte der Roggenkörner, lieferte aber $43\,^3/_{20}$ Gran Asche, und darunter $3\,^7/_{20}$ Gran Kieselerde, während 1 Pfund ungekeimter Roggenkörner nur $26\,^3/_{10}$ Gran Asche gab und darin $^{15}/_{20}$ Gran Kieselerde.

Es schien also durch diese Versuche ausgemacht, daß die angeführten Stoffe, wenn sie sich in einer Pflanze finden, ein aus andern, dieselben Elemente nicht enthaltenden Materialien, z. B. aus dem Wasser, erzeugtes Produkt der Lebensthätigkeit sein könnten.

Ein ähnliches Resultat ging aus den Versuchen von Braconnot hervor, welchem es gelang, Samen von Sinapis alba, in pulverisirte Bleiglätte, Schwefel oder feine Schrotkörner gesäet, und unter Abhaltung von atmosphärischem Staube, nur mit destillirtem Wasser begossen, zur vollständigen Entwickelung zu bringen. In der Asche dieser Pflanzen fand er eine größere Menge unverbrennlicher Stoffe als in dem Samen, und unter den Bestandtheilen der Asche solche, die in dem Samen gar nicht enthalten waren, z. B. Kieselerde.

Einhof, Lampadius und andere Naturforscher bekräftigten die aus den Schrader'schen und Braconnot'schen Versuchen gewonnenen Resultate dadurch, daß sie glaubten nachgewiesen zu haben, wie in der Asche mancher im Freien gezogenen Gewächse Bestandtheile enthalten seien, von denen sie in dem Standorte keine Spur hatten entdecken können, z. B. Kalk in der Asche von Fichten, die auf einem vermeintlich durchaus kalkleeren Boden gewachsen waren; Kali in einer Boretschpflanze, die in ihrem Standorte kein Kali fand.

Vogel säete später Kressesamen in sorgfältig ausgewaschenes Glas, welches mit destillirtem Wasser feucht erhalten wurde. Er erhielt aus 100 Gran Samen 2040 Gran getrocknete Kressepflanzen, welche 2,03 Gran Schwefel enthielten, d. i. 15mal soviel als 100 Gran Samen, in denen er nur 0,129 Gran Schwefel fand.

§. 6. Das den Gewächsen zugeschriebene Vermögen, Elementarstoffe zu erzeugen oder umzuwandeln, wurde auch auf den Thierkörper ausgedehnt. Bei diesem konnte von vornherein der Ursprung des Materials, woraus seine Hauptmasse gebildet ist, weniger zweifelhaft sein, als bei den Pflanzen, da die Aufnahme der Nahrung und die geringe Zunahme des thierischen Körpers im Verhältnisse zur Menge der aufgenommenen Nahrungsmittel so klar vorliegt. Am wenigsten Schwierigkeiten boten für die Vergleichung der elementaren Zusammensetzung des Organismus mit demjenigen der Nahrung die Fleischfresser dar. Für die Pflanzenfresser blieb das Problem so lange schwierig, bis nachgewiesen war, daß der Gehalt der zur Ernährung der Thiere dienenden Gewächse an organischen Stickstoffverbindungen weit mehr als hinreichend groß genug ist, um die Entstehung und Vermehrung der letzteren im Thierkörper auf Kosten der Nahrung zu gestatten. Verleitet durch ungenügende Kenntniß der Zusammensetzung der Nahrungsmittel hatte man vorzugsweise nur

einzelne Elementarstoffe im Auge, wenn man die Erzeugung von Elementen durch den thierischen Lebensproceß behauptete. Auch hier war es namentlich ebenso wie bei den Pflanzen die unorganische (unverbrennliche) Substanz des Organismus, z. B. das phosphorsaure Calcium der Knochen, das Eisen des Blutes, welche zu Hypothesen und Versuchen Veranlassung gaben. An den letzteren nahmen selbst Forscher von bewährtem Beobachtungs- und Forschungstalente, wie Vauquelin, Antheil. Dieser französische Chemiker fütterte eine Henne 10 Tage lang mit Getreidekörnern, deren Gehalt an Kalk und Kieselerde er zu 15,01 Gramm ermittelt hatte. Die 4 Eier aber, welche das Huhn in dieser Zeit legte, und die Excremente enthielten zusammen 41,06 Gramm Kalk und Kieselerde. Ebenso verglich man die Menge von phosphorsaurem Calcium in den Knochen eines so eben aus dem Ei gekrochenen Hühnchens mit der geringeren Menge dieser mineralischen Substanz in dem unbebrüteten Ei, und glaubte den Ueberschuß aus der vis creatrix des lebenden Organismus erklären zu müssen.

§. 7. Durch diese und andere Versuche schien nun der Satz bewiesen zu sein, daß die Pflanze im Stande sei, durch den Lebensproceß neue Materie zu produciren, und es bedurfte vieler mit der größten Sorgfalt angestellter Untersuchungen, um die fehlerhafte Ausführung der Untersuchungen und damit die Unrichtigkeit dieses Satzes nachzuweisen. Besonders bei den Landwirthen fand diese Ansicht lange Zeit hindurch Glauben, und dies um so mehr, als dieselbe seiner Zeit sogar in Albrecht Thaer ihren Vertreter fand.

Die Ungenauigkeit der Schrader'schen Experimente und mithin die Unrichtigkeit der Folgerungen, welche von ihm und Anderen daraus gezogen waren, wurde zuerst schlagend dargethan durch Jablonski (Dissertatio inauguralis de conditionibus vegetationi necessariis quibusdam. Berolini MDCCCXXXII) und Lassaigne (Observations sur la germination des graines dans le soufre. Journ. de Pharm. T. VII. p. 509), deren Arbeiten darauf abzielten, die Schrader'schen Experimente zu wiederholen, jedoch mit möglichster Vermeidung fremder Bestandtheile, namentlich unorganischer Substanz in dem Wasser und in den Schwefelblumen oder dem sonstigen zur Aufnahme der Samen dienenden Medium. Jablonski wies zuvörderst nach, daß die Schwefelblumen von der Beschaffenheit, wie sie Schrader wahrscheinlich angewandt hatte, mit Kalk und andern unorganischen Substanzen bis zu 1 Procent und darüber verunreinigt seien, und sogar Beimengungen von organischen Stoffen haben. Daß das gewöhnliche destillirte Wasser, wenn bei seiner Bereitung und Aufbewahrung nicht große Sorgfalt angewandt wird, keineswegs als vollkommen rein angesehen werden kann, ist allbekannt. Es läßt beim Verdampfen stets einen kleinen Rückstand, und schon Humphry Davy wies in demselben Alkalien und Erden nach, die sich an dem negativen Ende der galvanischen Säule absetzten, wenn er den elektrischen Strom hindurchgehen ließ. Nachdem Jablonski die Schwefelblumen sowohl wie das anzuwendende Wasser auf das Sorgfältigste gereinigt hatte, säete er verschiedene Samen in den Schwefelblumen aus. Das Resultat war

ein durchaus negatives, denn die Pflänzchen, die nicht schon während des Keimens abgestorben waren, wuchsen nur kurze Zeit und starben ab, sobald die im Samen deponirte Nahrung aufgezehrt war. Jablonski unterließ es, den Aschengehalt der Samen und Pflanzen zu bestimmen, während Lassaigne, der 10 Gramm Buchweizensamen in Schwefelblumen aussäete und in 15 Tagen mehrere mit Blättern bedeckte 6 Centimeter hohe Pflanzen erhielt, in diesen genau soviel Asche von derselben Zusammensetzung fand als in 10 Gramm Samen.

Mit dem Fortschreiten der Chemie wuchs auch immer mehr die Vervollkommnung der analytischen Methoden und Hülfsmittel, so daß die späteren Versuche sich immer größerer Genauigkeit rühmen konnten und daher auch zu günstigeren Resultaten führten. Wiegmann und Polstorff säeten Kressesamen in einem Gewirre von feinstem Platindrath aus, Schulze wandte Zuckerkohle an ꝛc. Wenn auch die neuere Zeit die Untersuchungsmethode in der Weise sehr vervollkommnet hat, daß, bei den sogenannten Wasserculturen, die Pflanzen nur in der wässerigen Lösung der zu ihrer Ernährung nöthigen Salze gezogen werden, so waren doch schon die zuletzt genannten Versuche, so wie viele andere derselben Art, hinreichend, um den Satz zu begründen: daß der lebende Organismus nichts enthält, was nicht den Elementarbestandtheilen nach von außen aufgenommen wäre.

§. 8. Wenn man früher das Kali als ein Produkt der Pflanzen ansah; wenn man nicht begreifen konnte, wie die vermeintlich unlösliche Kieselsäure des Bodens in die Blatt- und Stengelorgane der Gräser gelangen sollte; wenn man in der ganzen organischen Natur phosphorsaure Verbindungen fand, welche der Mineralwelt fremd zu sein schienen; wenn man Kalk in Pflanzen antraf, deren Standort für ganz kalkfrei gehalten wurde; — so wissen wir jetzt: daß allerdings jede Bodenart Kieselsäure in löslicher Modification enthält; daß alle Quellwässer ebenso wie der Wasserauszug der Ackererden mehr als hinreichende Mengen von Kieselsäure gelöst enthalten, um dem Bedürfnisse der spongia lacustris, der Schachtelhalme, der Getreidearten und sonstigen Gräser zu genügen. Der Ursprung der Phosphorsäure im Thierkörper ist nicht mehr räthselhaft, seitdem die genauere Analyse der Pflanzenaschen eine überraschend große Menge von phosphorsauren Salzen in allen Gewächsen aufgedeckt hat. Unseren Hausthieren bietet das Futter, welches Feld und Wiesen lieferten, weit mehr von jenen Salzen, als zur Ausbildung des Knochengerüstes dient, oder in die Milch übergeht, und in der thierischen Oekonomie irgend wie sonst verbraucht wird. Der größte Theil der Phosphorsäure geht, an Calcium und Magnesium gebunden, in die Excremente über, von wo er seinen Weg in neue Ernten findet. Das molybdänsaure Ammonium (das empfindlichste Reagens auf Phosphorsäure) hat uns einen großen Theil der Urgesteine, auf welche wir den Ursprung aller Bodenarten zurückzuführen haben, als letzte und unversiegbare Quelle des den organischen Körpern zu Gute kommenden Phosphors kennen gelehrt. Denselben untrüglichen Aufschluß hat uns die Analyse des Feldspaths und der aus dessen Verwitterung hervor-

gegangenen Produkte über das Kali gegeben, welches von den Pflanzenwurzeln sorgsam aus dem Boden aufgelesen und angesammelt wird, so daß uns für den Zweck der Pottaschebereitung die Pflanze fast wie ein Apparat vorkommen möchte, der uns die Mühe erleichtert, aus Mineralien oder Erdgemischen Kali darzustellen. Den Kalk anlangend, so möchte es wohl schwer sein, irgend eine Bodenart nachzuweisen, welche, ohne gerade durchaus steril zu sein, einen gänzlichen Mangel an Calciumsalzen oder auch nur eine den Uebergang von Calcium an die darauf wachsenden Pflanzen ausschließende Armuth an ihnen verriethe. Es ist eine ganz gewöhnliche Erscheinung, daß das kohlensaure Calcium aus dem Boden verschwindet; dann bleibt aber immer noch ein gewisser Vorrath von Verbindungen des Calciums mit Kieselsäure oder humusartigen Säuren. Aus diesem Vorrathe schöpfen diejenigen Gewächse, welche den an kohlensaurem Calcium Mangel leidenden sauren Boden charakterisiren, demungeachtet aber eine kalkhaltige Asche geben. So fand Schulze z. B. in der Asche von Rumex acetosella 18,535 Procent, in der der Wucherblume (Chrysanthemum segetum) 7,512 Procent kohlensaures Calcium, entsprechend mehr als 1 Procent von dem Gewichte des trocknen Krautes; beides sind Pflanzen, die nach einer Mergelung verschwinden und also das kohlensaure Calcium zu fliehen scheinen.

Nachdem nun nicht allein durch die angeführten Untersuchungen, sondern durch die vielseitigen durch sie angeregten Arbeiten den Pflanzen die Fähigkeit abgesprochen war, neue Materie zu erzeugen, und nachdem immermehr die verschiedenartigsten Lebenserscheinungen an den Organismen auf bekannte chemische und physikalische Kräfte zurückgeführt waren, mußte auch der Begriff, den man mit dem Worte „Lebenskraft" verband, mehr und mehr schwinden. Die geheimnißvollen Kräfte haben aufgehört zu wirken, und wenn auch noch Manches unerklärt ist, so ist es damit nicht unerklärbar. Die physiologischen Untersuchungen haben schon so vieles bis dahin Räthselhafte aufgeklärt; so jung die Physiologie noch ist, so groß sind doch schon die Resultate ihrer Arbeit; der fort und fort rastlos weiter schreitenden Wissenschaft wird es immer mehr gelingen, das noch über manchen Erscheinungen schwebende Dunkel aufzuklären und mit der Zeit den Schleier, der noch so manche Lebensvorgänge einhüllt, vollständig zu lüften und damit der gesammten Menschheit die größten Dienste zu leisten!

Die unorganischen Bestandtheile der Pflanzen.

§. 9. Bevor wir an unsere eigentliche Aufgabe, die Charakterisirung der wichtigsten organischen Verbindungen, gehen, wird es, dem Zwecke dieses Lehrbuches entsprechend, angemessen sein, das, was bereits im ersten Bande über das Vorkommen und die Bedeutung der unorganischen oder mineralischen Pflanzenbestandtheile gesagt wurde, noch einmal zusammenzufassen und von allgemeinen Gesichtspunkten aus zu beleuchten.

Schon eine oberflächliche Wahrnehmung läßt uns erkennen, daß die Gewächse nicht ausschließlich aus organischer Substanz bestehen. Die große Menge Wasser, welches in jeder lebenden Pflanze enthalten ist, verräth sich durch die feuchte saftige Beschaffenheit, welche es dem Pflanzenkörper verleiht, und durch die Schwierigkeit, welches es der Verbrennung der festen Bestandtheile entgegenstellt. Da ohne dieses Wasser der Lebensproceß gar nicht denkbar sein würde, so müssen wir dasselbe als einen wichtigen und wesentlichen Bestandtheil des pflanzlichen Organismus anerkennen. Außerdem finden wir überall durch die Pflanze vertheilt, und zuweilen große Räume im Innern derselben ausfüllend, Gasarten, welche durch ihre Gegenwart mit dazu beitragen, den Organen, in denen sie auftreten, den ihnen eigenthümlichen Charakter zu verleihen, und von denen mehrere an den vitalen Vorgängen einen mehr als bloß passiven Antheil nehmen. Endlich hinterlassen die Gewächse bei ihrer Verbrennung stets eine große Menge unverbrennlicher Stoffe, welche als sogenannte Asche längst bekannt, aber erst in neuerer Zeit, was ihre Beziehung zum Vegetationsprocesse betrifft, erkannt und gehörig gewürdigt worden sind. Wir würden also überhaupt den Pflanzenkörper nur unvollständig kennen lernen, wenn wir nicht diese drei Arten von unorganischen Bestandtheilen desselben, die Gasarten, das Wasser und die festen mineralischen Stoffe, beachten wollten.

§. 10. Die Gasarten in den Pflanzen. Sie bilden theils den Inhalt der nicht mit Flüssigkeit oder fester Substanz angefüllten Zellen, Gefäße, Intercellularräume und der sonstigen größeren oder kleineren Höhlungen im Innern der Pflanzen, theils befinden sie sich in dem flüssigen Inhalte jener Räume aufgelöst. In ersterer Beziehung erinnern wir an die hohlen Stengel des Getreides, an den lufterfüllten Raum im Kerngehäuse des Kernobstes, an die Schoten der Hülsenfrüchte, an das Holz mit seinen saftlosen Zellen und Gefäßen, und an viele andere schon mit bloßen Augen wahrnehmbare Luftbehälter. Das Mikroskop giebt uns darüber noch genauere Auskunft, indem wir uns durch den Gebrauch desselben überzeugen, daß nicht nur in abgestorbenen, sondern auch in frischen vollsaftigen, ja selbst ganz jungen Pflanzentheilen, in Blättern, Stengeln, Wurzeln, Blüthenorganen, einzelne Gefäße alsbald nachdem ihr Wachsthum abgeschlossen ist, nicht mehr Flüssigkeit, sondern nur noch Luft führen, während in den davon umgebenen andern Zellenformen die an den flüssigen Inhalt geknüpfte Lebensenergie keine Unterbrechung erleidet. Einen nähern Beleg zu diesem Vorhandensein von Luft in solchen Pflanzentheilen, welche dem unbewaffneten Auge als luftleer erscheinen, bietet der Umstand, daß das specifische Gewicht derselben geringer ist, als dem arithmetischen Mittel zwischen der vorhandenen trocknen Substanz und dem Wasser entspricht. Bei Kartoffeln z. B. von 25 Proc. trockner Substanz, welche letztere ein spec. Gew. von 1,56 zeigt, fand Schulze das spec. Gew. der ganzen Kartoffel stets geringer als 1,14, welche Zahl dem wirklichen arithmetischen Mittel zwischen $^1/_4$ trockner Substanz von 1,56 spec. Gew. und $^3/_4$ Wasser entsprechen würde. Daß das scheinbare specifische Gewicht des trocknen Holzes in

der Regel weit geringer ist, als dasjenige des Wassers, und selbst bis zu 0,6 herabgehen kann, ist eine allbekannte und durch den bloßen Anblick der lufterfüllten Zellen leicht erklärte Thatsache.

Ueber die Zusammensetzung der Luft in den verschiedenen Hohlräumen der Pflanzen sind die Angaben noch sehr verschieden, was sich bei einem näheren Eingehen auf ihre Betheiligung an den Lebensprocessen, was wir uns hier allerdings versagen müssen, leicht erklärt. Nach den Untersuchungen von Schulze enthalten die Hohlräume im Stengel der Gräser, verschiedener Rumexarten und der Angelica officinalis fast reines Stickstoffgas mit höchst unbedeutenden, stets unter 0,5 Proc. betragenden Antheilen von Kohlensäure. Waren die Stengel ganz unverletzt, also von der freien Communication mit der äußern Luft abgeschlossen, so war keine Spur beigemengten Sauerstoffgases darin zu entdecken. Nach de Saussure und Dutrochet enthält die Luft in den Gefäßen der Pflanzen die nämlichen Bestandtheile wie die atmosphärische Luft, nur den Sauerstoff in etwas geringerer Menge. Nach A. v. Humboldt und Th. Bischoff ist die Menge des Sauerstoffs größer als in der atmosphärischen Luft. Die Versuche von Focke dagegen ergaben, daß nur äußerst wenig Sauerstoff, dafür aber eine bedeutende Menge Kohlensäure in der von den Gefäßen eingeschlossenen Luft enthalten sei. Bérard fand die Luft in den Schoten des Blasenbaumes (Colutea arborescens) gleich der atmosphärischen Luft zusammengesetzt und schließt daraus, daß die Haut der Schoten für die Luft durchdringlich sei. Calvert und Ferrand untersuchten die Luft in jüngeren und älteren Schoten von Colutea arborescens, zugleich mit Rücksicht auf den Einfluß der verschiedenen Tageszeiten. Sie fanden 1,4 bis 2,9 Proc. Kohlensäure und 19,3 bis 21,25 Sauerstoff. Aehnliche Untersuchungen stellten sie mit der Luft in den Räumen hohler Stengel an. Diese Versuche ergaben bis zu 4,6 Proc. Kohlensäure (in Arundo Donax) und bis 20,36 Sauerstoff (in Angelica archangelica). Die Kohlensäuremenge war des Nachts größer als am Tage; der Unterschied war aber bei den Hohlräumen nicht so groß als bei den Hülsen.*)

Die in dem Zellsafte der Pflanzen aufgelöste Luft ist nach den verschiedenen Organen, nach dem Entwickelungsstadium der Pflanze und selbst nach der Tageszeit verschieden. Stets finden wir eine namhafte Menge von Kohlensäure darin, welcher man sogar einen Antheil an dem erfrischenden Geschmacke der saftigen Früchte beimißt. Wir kennen im Allgemeinen den Antheil, welchen die Kohlensäure an der Ernährung der Gewächse, also an den Stoffveränderungen im Innern der lebenden Zellen hat, und können schon hieraus die allverbreitete Gegenwart dieses Gases in den Zellsäften erwarten. Sie läßt sich u. A. dadurch leicht nachweisen, daß wir eine Flasche, welche mit frisch zerquetschten Früchten oder andern saftigen Pflanzentheilen gefüllt ist, mit einem in Kalkwasser hineingeleiteten Entbindungsrohr versehen, und den ganzen Apparat unter die Glocke der Luftpumpe bringen. Sobald wir durch Evacuirung des

*) Vgl. übrigens Bd. I. pag. 169.

Raumes unter der Glocke die Luft in der Flasche nöthigen, aus der Mündung des Entbindungsrohrs durch das Kalkwasser hindurch zu treten, trübt sich das letztere, indem sich kohlensaures Calcium niederschlägt. Bérard fand in Aepfeln, Birnen und Weintrauben eine Luftmenge, deren Volum ungefähr dem halben dieser Früchte gleichkam, und worin die Kohlensäure stets der bei weitem vorwaltende Bestandtheil (von 31—95 %) war, während die Sauerstoffmenge nur wenige Procente betrug. Die Abscheidung von Sauerstoff durch die Blätter unter dem Einflusse des Lichtes läßt vermuthen, daß auch dieses Gas in den vom Lichte getroffenen Pflanzentheilen vorübergehend vorhanden sei, obschon wir andererseits die nachtheilige Wirkung kennen, welche die atmosphärische Luft auf die lebendige Zellenthätigkeit ausübt, wenn in Folge von Verletzung der äußern Organe die Luft in das Innere der Zellen einzudringen, und auf die Bestandtheile ihres Saftes einzuwirken Gelegenheit findet.

Andere permanente Gase als Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure sind bis jetzt in den Pflanzen nicht beobachtet worden.

§. 11. Das Wasser in den Pflanzen. Auch die scheinbar ganz trocknen Pflanzentheile, z. B. die vollkommen reifen Samen, harten Fruchtschalen, Hülsen, Stroh ꝛc., enthalten, wenn sie nicht künstlich ausgedörrt, und nachher vor dem Zutritte der, bekanntlich stets Feuchtigkeit enthaltenden, atmosphärischen Luft geschützt sind, schon vermöge der Hygroskopicität ihrer Substanz eine gewisse Menge Wasser, welches bis zu 20 Gewichtsprocenten betragen kann, ohne daß uns der betreffende Pflanzentheil feucht erscheint. Selten beträgt es weniger als 10 Proc., indem diese Feuchtigkeitsmenge nur durch längeres Aufbewahren der Substanz, an welcher sie haftet, in trockner Luft und trockner Umgebung sich noch mehr vermindert. Alle Pflanzen und Pflanzenorgane, also namentlich Stecklinge und Samen, welche aus jenem scheinbar trocknen Zustande durch größere Feuchtigkeitsmengen und die andern günstigen Bedingungen wieder zum Leben erweckt werden können, verlieren die Lebensfähigkeit, wenn ihnen, auch ohne Anwendung höherer Temperatur, die letzten Antheile des hygroskopischen Wassers entzogen werden. Obschon daher im Allgemeinen bei der Aufbewahrung aller Art Sämereien der Grundsatz befolgt werden muß, sie vor Feuchtigkeit zu schützen, so darf doch ebenso wenig eine vollständige Austrocknung vorgenommen werden. Es gilt dies besonders von solchen Samen, welche, wie z. B. die der Gräser, durch ihre Kleinheit der austrocknenden Einwirkung der Luft mehr unterworfen und durch ölige Substanzen nicht anderweitig hinreichend geschützt sind.

Durch das Wasser befinden sich die Organe der Pflanze in demjenigen aufgequollenen Zustande, welchem sie ihre lebendige Turgescenz verdanken. Gewisse Bestandtheile derselben nehmen durch vollständige Austrocknung eine erhärtete Beschaffenheit an, welche sie durch nachherige Befeuchtung nicht wieder verlieren. Es gehören dahin namentlich solche Stoffe, von welchen die Zell- und Gefäßwandungen durchdrungen sein müssen, um sich gegenseitig von einer freien Communication des flüssigen

Zellinhaltes abzuschließen, und welchen wir auch sonst einen wesentlichen Antheil an der normalen Bildungsthätigkeit in der lebenden Pflanze beimessen dürfen.

Die Verarbeitung der aufgenommenen Nahrung, die Saftcirculation, die Entwickelung, das Wachsthum und die Vermehrung der Organe setzen eine gewisse überschüssige Menge von Wasser voraus, welches, so lange die organische Structur nicht gestört ist, durch die nach außen hin abschließenden Membranen vor einer der Tension der Wasserdämpfe entsprechenden Verdunstung geschützt ist.

Die von der Oberfläche der Blatt- und Stengelorgane bei lebenden Pflanzen verdunstende Wassermenge ist meistens um so größer, in je rascherer Entwickelung sich diese Organe befinden; weshalb auch die schnellwachsenden vollsaftigen Pflanzen bei mangelnder Feuchtigkeitszufuhr von außen am leichtesten vertrocknen, und unter dem Einflusse einer warmen und trocknen Atmosphäre am meisten zu leiden haben. Ueberall aber wird das Wasser von lebenden Pflanzen stärker zurückgehalten, als von solchen, welche durch Frost, Hitze, Austrocknung, Vergiftung oder Zerstörung der Organe getödtet sind. Daher dauert auch das Abtrocknen des frisch gemäheten Heues unter gleichen äußern Bedingungen weit länger, als wenn dasselbe schon trocken war und nur durch einen Regenguß durchnäßt wurde. Auch erklärt sich hieraus der Vortheil, welchen die Selbsterhitzung des Heues für die nachherige leichtere Austrocknung desselben darbietet. Durch die Hitze, wenn sie nämlich hoch genug gesteigert ist, werden die einzelnen Gras- oder Kleepflanzen ertödtet, und zum rascheren Ausdunsten ihres Vegetationswassers befähigt.

§. 12. Die Beurtheilung des Werthes aller Culturgewächse, sei es nur in Bezug auf ihre Verwendung als Nahrungsmittel, als Düngungsmaterialien oder zu technischen Zwecken, gründet sich hauptsächlich auf die genaue Kenntniß von ihrer Zusammensetzung. Da nun das Wasser einen vorwiegenden Bestandtheil der meisten ausmacht, die Menge desselben aber höchst ungleich, oder mit andern Worten die allein werthvolle trockene Substanz derselben sehr verschieden ist, dieselbe aber nach dem äußern Verhalten nicht einmal entfernt abgeschätzt werden kann, so ist es um so nöthiger, daß wir uns mit den durch Austrocknungsversuche ermittelten Procentzahlen für die durchschnittliche Menge trockner Substanz in den wichtigsten Futterarten und sonstigen landwirthschaftlichen Culturprodukten bekannt machen. Die nachstehende Tabelle giebt einen gedrängten Ueberblick.

Name des Pflanzentheils	Trockne Substanz in Procenten (durch Austrocknen bei 110 °C. bestimmt)
Die lufttrocknen Samen der meisten Pflanzen	80 bis 92,5 *)
Lufttrockne Stengel u. Blattorgane (Stroh, Heu, trocknes Laub 2c.)	78 - 90
Getreidepflanzen vor der Blüthe	25
" in " "	30
Bohnenpflanzen (Vicia faba) vor der Blüthe	12 - 15
" " " in " "	15
Erbsen und Wicken in der Blüthe	15
Klee " " "	15 - 20
Kartoffelkraut " " "	14 - 17
Runkelrübenblätter " " "	15
Die meisten krautartigen Gemüsepflanzen	10 - 12
Junges Baumlaub im Frühjahr	20 - 25
Baumlaub im Herbste	30 - 45
Kartoffeln	20 - 30
Runkelrüben	10 - 17
Kohlrüben	10 - 15
Turnips	10 - 15
Junge Spargelpflanzen	5,5 - 8
Topinambur-Stengel und Blätter	14 - 20
" -Knollen	20
Malzkeime	92 - 94
Weintreſter	50 - 55
Kartoffelſaft	3 - 5
Runkelrübenſaft	8 - 15
Oelkuchen von verſchiedenen Oelgewächſen	90 - 94
Grünes Holz	50 - 60
Lufttrocknes Holz	75 - 80

Den Unterſchied in dem Waſſergehalte verſchiedener Theile einer und derſelben Pflanze erſehen wir am beſten aus E. Wolff's „vergleichende Unterſuchungen der Mineralkörper in verſchiedenen Theilen der Roßkaſtanie“:

Name der veget. Subſtanz	Trockne Subſtanz nach Procenten	Name der veget. Subſtanz	Trockne Subſtanz nach Procenten
Holz	51,55	Blumenblätter	13,55
Baſt	45,02	Unreiſe Früchte	18,99
Blattſtengel	15,96	Reiſe Früchte	
Blätter	24,59	a. Kernſubſtanz	47,12 bis 50,33
Blüthenſtiele	14,71	b. Grüne Schale	17,30 - 18,88
Kelchtheile	16,84	c. Braune Schale	36,00 - 39,09
Staubfäden	16,40		

*) Der große Unterſchied in dieſen Zahlen iſt weniger von der Natur der verſchiedenen Sämereien, als vielmehr von dem Alter derſelben, der Art der Abtrocknung und den Bedingungen, welchen ſie bei der Aufbewahrung unterworfen ſind, abhängig. Wir entfernen uns wenig von der Wahrheit, wenn wir in einer Getreideart, einer Hülſenfrucht oder einem Oelſamen 88 Procent trockne Subſtanz oder 12 Procent Feuchtigkeit annehmen.

Zur Beurtheilung des Futter- und sonstigen Werthes vieler Gewächse genügen schon einigermaßen die in vorstehender Tabelle mitgetheilten Zahlenverhältnisse. Vergleichen wir z. B. die Menge der trocknen Substanz in den Runkelrüben und in den Kartoffeln, so finden wir sie in den letzteren fast doppelt so groß als in jenen. Hieraus läßt sich vermuthen, daß von einer bestimmten Bodenfläche bei gleicher Bodenkraft und sonstigen die Cultur begünstigenden Bedingungen eine weit größere Gewichtsmenge Runkelrüben als Kartoffeln geerntet werden müsse, daß aber umgekehrt der Futterwerth der Kartoffeln denjenigen der Runkelrüben übertreffe, sofern, wie es in diesem Falle wirklich zutrifft, vorausgesetzt werden kann, daß die Menge von assimilirbaren Bestandtheilen in der trocknen Substanz beider Gewächse nicht wesentlich verschieden sei. Um den relativen Werth verschiedener Kartoffelsorten zu beurtheilen, welche zur Stärkefabrikation oder zur Branntweinbrennerei verwendet werden sollen, ist es annähernd genügend, ihre trockne Substanz zu ermitteln: denn wenn dieselbe auch nicht in ganz genau gleichem Verhältnisse zum Stärkegehalte steht, auf welchen es für den genannten Zweck gerade am meisten ankommt, so ist doch im Allgemeinen anzunehmen, daß die minder wässerige Kartoffel auch die mehligere, d. i. stärkehaltigere, sei. In manchen andern Fällen würde dagegen eine nur auf die Bestimmung der trocknen Substanz gegründete Werthschätzung sehr täuschen: so z. B. ist das Verhältniß zwischen dem Zuckergehalte der Runkelrüben und ihrer trocknen Substanz sehr variabel, und würde daher der Gehalt an letzterer bei einer Runkelrübensorte gar keinen Maßstab für die Anwendbarkeit derselben zur Zuckerfabrikation abgeben können. Ebenso begegnet uns häufig bei gleichen Mengen trockner Substanz verschiedener Pflanzenstoffe ein sehr ungleicher Werth derselben, wenn es sich um ihre Verwendung zur Viehfütterung oder als Düngungsmaterial handelt. Welcher Maßstab für diese Zwecke außer demjenigen der trocknen Substanz anzuwenden sei, werden wir später untersuchen.

§. 13. Die mineralischen Bestandtheile der Pflanzen. Mit diesem Namen bezeichnet man gewöhnlich diejenigen Stoffe, welche nach dem Verbrennen einer Pflanze als Asche zurückbleiben. Wenn uns die Asche auch vorzugsweise als Anhalt zur Beurtheilung des Gehaltes einer Pflanze an unorganischen Stoffen dient, so dürfen wir dabei doch nicht außer Augen lassen, daß bei der zur Einäscherung einer Pflanze nöthigen Hitze manche Körper verflüchtigt, andere wieder in gewisser Weise umgewandelt werden. Salpetersäure und Ammoniak werden beim Verbrennen stets zerstört und verflüchtigt, so daß, wenn z. B. salpetersaures Kalium in der Pflanze enthalten ist, in der Asche sich kohlensaures Kalium findet. Von salpetersaurem Ammonium und andern Ammoniumsalzen, deren Säure an und für sich in der Hitze flüchtig oder zerstörbar ist, bleibt beim Einäschern gar nichts übrig. Die Kohlensäure, welche zu den Hauptbestandtheilen der meisten Aschen gehört, war als solche nur zum kleinsten Theile oder gar nicht in der unzerstörten Pflanze enthalten, sondern hat sich erst beim Verbrennen aus dem Kohlenstoff der organischen Substanzen gebildet. Ein höherer

Hitzegrad verflüchtigt manche Körper, welche sich bei minder hoher Temperatur als nicht oder wenigstens minder flüchtig erweisen. Dahin gehören namentlich die Chlorverbindungen, von denen bei einer hierauf nicht Bedacht nehmenden unvorsichtigen Einäscherung häufig so wenig übrig bleibt, daß man aus der Beschaffenheit der Asche auf fast gänzliche Abwesenheit des Chlors in der Pflanze schließen könnte. Auch die Alkalien, selbst wenn sie an Kieselsäure oder Phosphorsäure gebunden waren, können sich auf diese Weise vermindern. Es geht dies u. a. aus der bekannten Thatsache hervor, daß Glasmischungen um so alkaliärmer werden, je stärker, anhaltender oder wiederholter sie einen sehr hohen Hitzegrad auszuhalten haben (das Entglasen der Glasflüsse). Kohlensaures Kalium und kohlensaures Natrium verflüchtigen sich bei starker Rothglühhitze sehr bemerklich. Lebhafter Luftzutritt beim Verbrennen, besonders in Begleitung von Wasserdämpfen, reißt einen oft sehr großen Theil der an und für sich gar nicht oder minder flüchtigen Stoffe als Flugasche mit sich fort, und vermindert dadurch nicht nur die Gesammtmenge der Asche, sondern modificirt auch deren Beschaffenheit, da er auf die verschiedenen Bestandtheile derselben nicht auf gleiche Weise einwirkt. Die Phosphorsäure finden wir sehr häufig in Pyrophosphorsäure verändert, eine Umwandlung, die bei höherer Temperatur durch einen lebhaften Luftstrom sowie durch partielle Umsetzung von kohlensauren Alkalien mit phosphorsauren Erdalkalien bewirkt werden kann. Dabei läßt es sich in den seltensten Fällen richtig beurtheilen, ob alle in einer Asche vorhandene Phosphorsäure schon vorher in dieser Form da war, oder erst aus dem Phosphor phosphorhaltiger organischer Substanzen durch den Verbrennungsproceß entstand. Umgekehrt kann auch bei unzweckmäßiger Einäscherung eine Verminderung der Phosphorsäure stattfinden, da dieselbe durch Kohle reducirt werden kann, worauf sich der reducirte Phosphor verflüchtigt. Zu den durch den Einäscherungsproceß besonders veränderlichen Stoffen gehört ferner die Schwefelsäure. Einerseits bildet sie sich, wo sie vorher nicht vorhanden war, auf Kosten des Schwefels der schwefelhaltigen Substanzen, andererseits werden schwefelsaure Salze durch Erhitzen mit Kohle reducirt: es entstehen Schwefelmetalle, aus welchen der Schwefel in Form von Schwefelwasserstoff oder schwefliger Säure verloren gehen kann. Durch Kieselsäure und Phosphorsäure wird die Schwefelsäure bei hoher Temperatur unmittelbar ausgetrieben; schwefelsaures Eisen verliert die Säure durch bloßes Erhitzen; schwefelsaures Magnesium giebt dieselbe bei Gegenwart von Kohle oder Wasserstoff leicht ab, indem theils Schwefel, theils Schwefligsäure-Anhydrid entweicht. Die Kieselsäure ist in den Pflanzen nie gebunden enthalten, in den Pflanzenaschen finden wir sie aber fast stets gebunden, da sie bei der Einäscherung Kohlensäure und andere Säuren austreiben kann. Es läßt sich dies dadurch verhindern, daß man die einzuäschernde Substanz vor dem Erhitzen mit Salpetersäure befeuchtet, bei der Verbrennung eine zu hohe Temperatur vermeidet, den Rückstand, bevor die letzten kohligen Reste verbrannt sind, mit Salzsäure auszieht, und erst dann die Einäscherung vollendet. Man erhält auf diese Weise bei Gräsern und andern

kieselsäurereichen Gewächsen die Kieselsäure ganz in derjenigen Form, welche sie in der lebenden Pflanze hatte, sich nämlich an die organische Zellstructur anlehnend. Das Eisen, in welcher Form es auch der lebenden Pflanze angehört haben mag, erscheint in der Asche als freies Eisenoxyd oder an Phosphorsäure gebunden; das Mangan häufig als mangansaures Salz.

§. 14. Folgende Elemente sind bis jetzt in den Pflanzen überhaupt nachgewiesen: Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Chlor, Brom, Jod, Fluor, Silicium, Kalium, Natrium, Rubidium, Cäsium, Lithium, Calcium, Magnesium, Baryum, Strontium, Aluminium, Eisen, Mangan, Kupfer, Zink, Kobalt, Nickel. Von diesen Elementen sind nun aber viele bis jetzt entweder nur in einzelnen Pflanzenaschen oder in außerordentlich geringer Menge gefunden worden. Jod und Brom z. B. sind fast ganz auf Meeres- oder Salzpflanzen beschränkt, Aluminium nur auf einzelne Landpflanzen ꝛc., so daß, wenn wir die selteneren Elemente abrechnen, nur 14 übrig bleiben, von denen wir annehmen dürfen, daß sie die gesammte organische und unorganische Substanz unserer Culturgewächse constituiren. Es sind dies gerade die über die ganze Erdoberfläche verbreiteten, und namentlich den lockeren Erdgemischen, welche den Gewächsen als Standort dienen, angehörigen Stoffe. Bei einer Vergleichung der relativen Mengen, nach welchen diese Stoffe in der Mineralwelt und in den Gewächsen auftreten, begegnen wir höchst bemerkenswerthen Unterschieden: die Pflanze ist in der elementaren Zusammensetzung ihrer unorganischen Substanz weit davon entfernt, ein quantitatives Abbild der chemischen Mischung des Mediums zu geben, aus welchem sie das Material zu ihren feuerbeständigen Bestandtheilen entnimmt. Sie nähert sich in dieser Beziehung allerdings dem in Wasser löslichen Antheile jenes Mediums oder ihres Standortes, aber auch nur bis zu einem solchen Grade, daß sich in der Asche einer jeden einzelnen Pflanze, wenn wir sie mit dem Wasserauszuge des Bodens, worin sie wuchs, vergleichen, eine bestimmte individuelle Selbstständigkeit ausspricht. Die in der Mineralwelt weit verbreitete, und einen Hauptbestandtheil der durch ihr häufiges Vorkommen ausgezeichneten Gesteinsarten bildende Thonerde geht in die Substanz der meisten Gewächse gar nicht ein, während die Phosphorsäure, welche so sparsam auftritt, daß wir Mühe haben, sie in den gewöhnlichen Gebirgs- und Erdarten nachzuweisen, in keiner Pflanze fehlt und zuweilen den Hauptbestandtheil der Asche ausmacht.

§. 15. Die erste und wichtigste Frage, welche sich uns aufdrängt, wenn wir die Bedeutung der festen unorganischen Stoffe in den Gewächsen richtig würdigen wollen, ist die: ob jene Stoffe den Pflanzen und Pflanzentheilen, in welchen sie vorkommen, wesentlich angehören, oder ob wir sie nur als zufällig mit der Feuchtigkeit des Bodens dahin gelangt und abgelagert anzusehen haben? Die Beantwortung dieser Frage ergiebt sich theilweis schon aus dem früher bereits Gesagten, noch mehr aber aus den in der ersten Hälfte dieses Jahrhunderts angestellten

zahlreichen Versuchen, und ist dahin zusammenzufassen: daß ohne Mitwirkung unorganischer Substanzen der vegetabilische Lebensproceß überhaupt nicht vor sich gehen kann, während derselbe umgekehrt, vorausgesetzt, daß alle sonstigen günstigen Bedingungen erfüllt sind, in demselben Verhältnisse gefördert wird, wie jede einzelne Pflanze während ihrer Entwickelung die ihr entsprechenden Mineralkörper in sich aufzunehmen Gelegenheit findet. Es bleibt nun weiter zu erörtern: ob alle einzelnen unorganischen Stoffe, welche wir bei unseren Aschenanalysen antreffen, in der vorhandenen Menge zur Ausbildung der Pflanze nothwendig waren, oder ob den nothwendigen und wesentlichen auch zufällige und unwesentliche sich beimischen. Diese Frage involvirt zugleich noch ein anderes Problem: in wie weit die Vertretung eines Aschenbestandtheiles durch einen andern ihm in chemischer Beziehung nahe stehenden, z. B. des Calciums durch Magnesium, oder des Kaliums durch Natrium, stattfinden könne. Von den älteren zur Lösung dieser Fragen, besonders der ersten, angestellten Untersuchungen sind besonders zu erwähnen diejenigen des Fürsten zu Salm-Horstmar „über die nothwendigen Aschenbestandtheile der Pflanzenarten" (Journal für prakt. Chemie Bd. 46, pag. 190—212). Derselbe verfuhr in der Weise, daß er der Zuckerkohle, worin er die dem Experimente unterworfenen Haferpflanzen wachsen ließ, die betreffenden unorganischen Substanzen sowohl einzeln als in passendem Gemenge beimischte, und beiderlei Versuche dahin abänderte, daß theils stickstoffhaltige Salze mit hinzugefügt wurden, theils keine Stickstoffverbindungen zugegen waren. Diejenigen Versuche, bei welchen die Pflanzen in der reinen unvermischten, nur mit destillirtem Wasser befeuchteten Zuckerkohle wurzelten, ergaben ein durchaus negatives Resultat. Die Pflanzen zeichneten sich durch ein kümmerliches, übrigens proportionirtes Wachsthum und blaßgrünes Ansehen aus und erreichten, ohne zu blühen, eine Höhe von $4\frac{1}{2}$ Zoll. Die neuen Blätter entwickelten sich nur, indem die früheren erst abstarben. Eine ganze Pflanze wog nach dem Trocknen nur 0,05 Gramm. Stickstoffhaltige Zusätze (0,04 Gr. kohlensaures Ammonium in 20 Gr. Wasser gelöst) ohne Aschenbestandtheile lieferten eine unproportionirt gewachsene Pflanze mit langen lebhaft grünen Blättern und mit einer Blüthe. Der $7\frac{1}{2}$ Zoll lange Halm wog nach dem Trocknen auch nur 0,05 Gr. Bei Gegenwart aller Aschenbestandtheile (auf 40 Gr. Zuckerkohle 0,075 Gr. Kieselsäure, diese verbunden mit 0,030 Kali, ferner 0,500 kohlensaures Calcium, 0,040 phosphorsaures Calcium, 0,030 schwefelsaures Calcium, 0,020 kohlensaures Magnesium, 0,020 manganhaltiges Eisen), aber ohne stickstoffhaltige Zusätze, entwickelte sich ein regelmäßiger schmächtiger Halm von 11 Zoll Länge, mit kurzen dunkelgrünen Blättern, mit einer Blüthe, welche keine Frucht ansetzte, und ohne Nebensprossen. Die getrocknete Pflanze wog 0,1 Gr. Durch Zusatz von stickstoffhaltigen Salzen (0,05 Gr. salpetersaurem Ammonium und 0,03 salpetersaurem Calcium) zu jenen Aschenbestandtheilen wurde eine Pflanze von 25 Zoll Länge mit 5 Blüthen und 5 unvollständigen Früchten erzielt. Die Blätter

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY CALIFORNIA

waren jedoch schwach, blaß grünlichgelb, der Halm unnatürlich schwach. Die getrocknete Pflanze wog 0,37 Gr. Wurden von den gemischten Aschenbestandtheilen nur das Eisen und das Mangan weggelassen, der Zusatz von stickstoffhaltigen Salzen aber nicht vermindert, so wuchs die Haferpflanze zwar kräftiger als ohne die Aschenbestandtheile, blieb aber bleich und schwach und nahm eine abnorme Bildung an. Sobald zu der Mischung ein wenig oxydulhaltiges Eisenoxyd hinzukam, erschien auf einmal eine normale Pflanze von dunkelgrüner Farbe, mit üppigen, normal rauhen und steifen Blättern, deren Gewicht das Doppelte der ohne Eisenzusatz gezogenen Pflanze überstieg. Das Eisen brachte aber eine andere Abnormität hervor, nämlich einzelne vertrocknete Stellen auf den Blättern, welche sich durch Vermehrung des Eisens vervielfachten; auch wurde die Blüthenbildung verhindert. Kohlensaures Manganoxydul zu jenen Bestandtheilen hinzugefügt, steigerte die Assimilation und verhinderte die Entstehung der trocknen Stellen auf den dunkelgrünen Blättern, und bedingte, wenn es in geringer Menge hinzugesetzt war, eine normale Entwickelung des Halms und der Halmknoten. In größerer Menge zugesetzt, bewirkte es eine Drehung der Scheide des letzten Blattes um ihre Axe. Ohne Kieselsäure blieb die Pflanze ein niederliegender glatter, bleicher Zwerg; ohne Kalk starb sie schon im zweiten Blatte; ohne Kali oder Natron wurde sie nur 3 Zoll lang; ohne Magnesia blieb sie schwach, niederliegend; ohne Phosphorsäure blieb sie schwach, aber aufrecht und normal gebildet; ohne Schwefelsäure desgleichen; ohne Eisen sehr bleich, schwach und abnorm; ohne Mangan erreichte sie nicht ihre volle Kraft und wenig Blüthen. Ueber die Bedeutung des Chlors stellte sich kein bestimmtes Resultat heraus.

Die Ergebnisse dieser Versuche beweisen nicht nur im Allgemeinen die Unentbehrlichkeit der Aschenbestandtheile für die Entwickelung der Pflanzen, sondern geben insbesondere noch genauen Aufschluß über den Antheil, welchen jeder einzelne Stoff an dem Gesammtresultate nimmt. Nachdem nun seit der Zeit, in der diese Versuche angestellt wurden, die Methoden der Untersuchung in hohem Grade vervollkommnet sind, läßt sich, wenn auch noch nicht für alle Stoffe, so doch für mehrere derselben ihre Bedeutung für die einzelnen Funktionen der Pflanze mit ziemlicher Sicherheit angeben. Derartige Untersuchungen sind jetzt durch die schon erwähnten Wasserculturen relativ einfache und dabei, natürlich bei gewissenhaftem Arbeiten, zuverlässige Resultate liefernde Operationen geworden. Ohne alle die zahlreichen Vegetationsversuche aufzählen zu wollen, die in den verschiedensten Zeitschriften ꝛc. veröffentlicht sind, führen wir hier kurz die wichtigsten Resultate derselben an.

Vom Kali ist durch die von Nobbe angestellten Versuche nachgewiesen, daß eine Pflanze in kalifreier Lösung wie in reinem Wasser vegetirt; sie vermag nicht zu assimiliren und zeigt keine Gewichtszunahme, weil ohne Mitwirkung von Kali in den Chlorophyllkörnern keine Stärke gebildet wird. Für Buchweizen und Roggen stellte sich das Chlorkalium als die wirksamste Verbindungsform heraus. Eine Ersetzung des Kaliums

durch Natrium oder Lithium findet nicht statt, ob auch nicht für Salzpflanzen, ist noch nicht erwiesen.

Was das Calcium betrifft, so finden wir dasselbe in der Pflanze hauptsächlich als oxalsaures Salz. Da es von den Pflanzen wohl zum größten Theile als schwefelsaures oder phosphorsaures Salz aufgenommen wird, so könnte man annehmen, daß es dazu diene, diese beiden Säuren in die Pflanze einzuführen und die für die Pflanze selbst giftige Oxalsäure zu binden. Die Gegenwart der beiden genannten Säuren scheint für die Bildung der Eiweißstoffe, die der Schwefelsäure auch für das Entstehen anderer Schwefelverbindungen, z. B. des Schwefelallyls, nothwendig zu sein.

Die Funktion des Eisens ist für die Pflanzen vielleicht am sichersten erkannt. Ohne Eisen ernährte Pflanzen bleiben chlorotisch, d. h. bleichsüchtig; es kann sich ohne Eisen kein Chlorophyll bilden und ohne letzteres ist wieder eine Assimilation nicht möglich, so daß in völlig eisenfreien Pflanzen keine Stoffzunahme stattfinden kann. Dabei ist das Eisen nur in außerordentlich geringer Menge in den Pflanzen enthalten, auch ist noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen, ob im Chlorophyll selbst Eisen enthalten sei. Gris konnte sogar durch Befeuchten der Blätter chlorotischer Pflanzen mit verdünnter Eisenlösung diese zum Ergrünen bringen.

Das Silicium wird von der Pflanze immer in der Form von löslicher Kieselsäure aufgenommen, die aber in den Pflanzen selbst wieder unlöslich wird und sich der Zellmembran in einer solchen Weise einlagert, daß nach dem Verbrennen und der Behandlung der Asche mit Säure oft ein vollständiges Kieselskelett zurückbleibt. Ihre Nothwendigkeit ist noch nicht erkannt, da es schon gelungen ist, sonst kieselsäurereiche Pflanzen, wie z. B. Mais, fast kieselsäurefrei zu erziehen. Manche Pflanzen sind mit Kieselsäure förmlich incrustirt; hier scheint sie gewissermaßen als Schutz gegen äußere Angriffe zu dienen.

Da die organischen Bestandtheile der Pflanzen aus Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und zum großen Theile auch Stickstoff zusammengesetzt sind, so ergiebt sich die Unentbehrlichkeit dieser Elemente für die Pflanzenernährung von selbst.

§. 16. Einen die verschiedensten Interessen befriedigenden Ueberblick über die festen mineralischen Bestandtheile in den Pflanzen, soweit die bisherigen Aschenanalysen uns Kenntniß davon geben, und zugleich das nöthige Material zu einem Urtheile über das, was von jenen Stoffen jeder Pflanze wesentlich oder nur zufällig ist, verschaffen wir uns am besten dadurch, daß wir uns folgende 4 Fragen zu beantworten versuchen: 1) wie verhalten sich auf einem und demselben Boden verschiedene Gewächse in ihren mineralischen Bestandtheilen? 2) wie verhält sich eine Pflanze in ihren verschiedenen Lebensstadien? 3) wie verhalten sich die verschiedenen Theile einer und derselben Pflanze? 4) wie verhält sich eine bestimmte Pflanze, je nachdem sie von verschiedenen Standorten herrührt?

Die erste Frage läßt sich durch die Analyse der Asche von Landpflanzen nicht vollkommen genügend beantworten, da es schwer sein würde,

einen in jeder Beziehung gleichmäßig zusammengesetzten Boden zu finden; durch das Erziehen von Pflanzen aber in wässerigen Lösungen läßt sich diese Frage leicht beantworten. Auch finden wir in den frei im Wasser schwimmenden Pflanzen Material zur Lösung dieser Aufgabe. Es hat sich nun in der That herausgestellt, daß die Asche solcher in einem und demselben Wasserbehälter gemeinschaftlich wachsenden Pflanzen wesentlich verschieden und für jede besondere Pflanzenspecies eigenthümlich ist, sowohl in der Gesammtmenge, wie in der Mischung der einzelnen Bestandtheile. Dies hat sich auch für solche Wasserpflanzen bestätigt, welche sich ganz unter Wasser entwickelten (plantae submersae), wo also die von der Blattoberfläche aus stattfindende Verdunstung, wie sie bei allen mit der Luft in Berührung kommenden Gewächsen erfolgt, keinen Antheil an der Wurzelaufsaugung haben konnte.

Wenn nun die Aschenanalyse Anhalt zur Vergleichung verschiedener auf demselben Boden gewachsener Pflanzen geben soll, so ist es nothwendig, darauf Rücksicht zu nehmen, daß wir ein gleiches Entwickelungsstadium derselben und die correspondirenden Organe oder die ganzen Pflanzen mit allen ihren Theilen nehmen, um sie der Einäscherung zu unterwerfen. Vergleichen wir z. B. die mineralischen Bestandtheile einer jungen Kleepflanze, von welcher Stengel und Blätter gemeinschaftlich eingeäschert wurden, mit der Asche der von den Blättern befreiten Stengel des bereits in Samen geschossenen Klees, so begegnen wir größeren Unterschieden, als wenn wir mit jungen Klee- und jungen Rapspflanzen eine solche vergleichende Untersuchung anstellen. Der agronomische Standpunkt, sofern für ihn die mineralischen Bestandtheile der Pflanzen von Bedeutung sind, kann zuweilen auch diese Rücksicht schwinden lassen, indem er weiter nichts verlangt, als zu wissen, welche und wie viel unorganische Substanzen dem Boden durch den Anbau eines jeden Culturgewächses entzogen werden, und welchen Ersatz er durch die Düngermaterialien wieder empfängt.

Der Unterschied in der Menge und Beschaffenheit der Asche verschiedener Gewächse ist schon längst bekannt gewesen, ehe noch von den Beziehungen desselben zu der wissenschaftlichen Aufgabe der Pflanzenphysiologie und der Landwirthschaft die Rede war. Das Interesse der Pottaschefabrikation regte zuerst vergleichende Untersuchungen an, welche zu den im I. Bande (pag. 336 u. f.) beim Kalium mitgetheilten Zahlenresultaten führten. Die Extreme von 0,2 Proc. Asche, welche Eichenkernholz, und 15 Proc., welche getrocknetes Kartoffelkraut liefert, sind weit davon entfernt, uns einen vergleichenden Maßstab für das Bedürfniß der Eiche und der Kartoffelpflanze nach mineralischen Stoffen zu geben. Wir dürfen nicht einmal einen ganzen Eichbaum mit seinen Blättern, Zweigen, Rinde, Holz, Wurzel der Kartoffelpflanze oder einem andern einjährigen Gewächse gegenüberstellen; der Vergleich könnte sich von Seiten des Baumes höchstens auf seine jüngsten einjährigen Triebe beschränken: denn das Holz, welches den bei weitem größten Theil von der trocknen Substanz des Baumes ausmacht, repräsentirt die gewissermaßen durch Auslaugung ihres ursprünglichen Gehaltes an mineralischen

Substanzen beraubten Zellen, während die zu den einzelnen Jahresringen gehörenden aschenergiebigen Organe, die Blätter, sich jedes Jahr von dem Baume abtrennten. Sollte daher eine vollgültige Vergleichung zwischen einem Baume und einem einjährigen Gewächse vorgenommen werden, so müßten wir zu jenem alle Blätter und sonstigen Organe, welche er im Verlauf seines bisherigen Wachsthums abgeworfen hatte, mit hinzunehmen.

Nach unsern bisherigen Betrachtungen bedarf es einer sorgfältigen Sichtung des vorliegenden großen Materials an Aschenanalysen, um durch vergleichende Zusammenstellung der letztern den Typus der verschiedenen Gewächse in Bezug auf die ihnen eigenthümlich zukommenden Bestandtheile zu erkennen. Wir dürfen also, auch wenn wir von dem besondern Einflusse, welchen ein verschiedener Standort ausübt, absehen wollen, entweder nur ganze Gewächse von gleichem Entwickelungsstadium, oder die correspondirenden Organe verschiedener Gewächse mit einander vergleichen. Ersteres läßt sich auch nur annähernd erreichen, sofern bisher die Wurzeln unberücksichtigt blieben, wenn eine ganze Pflanze analysirt wurde. Viel leichter wird uns, wie schon oben bemerkt, der Vergleich, wenn es sich nur um die dem landwirthschaftlichen Interesse zunächst liegenden Probleme handelt.

§. 17. Nachstehende Tabelle enthält eine Uebersicht der Aschenmengen von verschiedenen Pflanzen, besonders von den correspondirenden Organen derselben. Die mit W. bezeichneten Zahlen sind Mittelzahlen, entnommen aus: E. Wolff „Aschenanalysen von landwirthschaftlichen Produkten ꝛc.“

Name der Pflanze oder des Pflanzentheils	Asche von 100 Theilen der trocknen Pflanzensubst.	Name des Analytikers
1. Hölzer.		
Eichenholz (Quercus Robur) ohne Splint	0,200	Th. de Saussure
" " " mit "	0,400	" " "
Extract dieses Holzes	6,100	" " "
Pappelholz	0,800	" " "
Maulbeerbaumholz (Morus alba)	0,700	" " "
" Splint	1,300	" " "
Olivenbaumholz (Olea europaea)	0,580	Alex. Müller
Rothbuchenholz (Fagus silvatica)	0,384	Hertwig
Tannenholz (Pinus picea)	0,328	"
Kiefernholz (Pinus silvestris)	0,143—0,190	Böttinger
Lärchenholz (Larix europaea)	0,322	"
Vogelkirschenholz (Prunus avium)	0,280	Engelmann
Roßkastanienholz (Aesculus Hippocastanum)	1,050	E. Wolff
Sapanholz (Caesalpinia Sapan)	0,850	Köchlin
Ahornholz (Acer pseudoplatanus)	0,200	Berthier
Korkeichenholz (Quercus Suber)	0,200	"
Eschenholz (Fraxinus excelsior)	0,400	"
Erlenholz (Alnus glutinosa)	0,400	"

Name der Pflanze oder des Pflanzentheils	Asche von 100 Theilen der trocknen Pflanzensubst.	Name des Analytikers
Haselnußholz (Corylus avellana)	0,400	Berthier
Weichselkirschenholz (Prunus Mahaleb	1,600	"
Birkenholz (Betula alba)	0,400	"
Lindenholz (Tilia europaea)	0,500	"
Schwarzholz (Rhus coriaria)	1,490	"
Mahagoniholz (Swietonia Mahagoni)	1,600	"
Buchsbaumholz (Buxus sempervirens)	0,360	"
2. Zweige von Bäumen u. Sträucher.		
Haselstrauch (Corylus avellana)	1,57	Berthier
Maulbeerstrauch (Morus alba)	1,60	"
Dornstrauch	0,50	"
Rother Hollunderstrauch (Sambucus racemosa)	1,64	"
Goldregenstrauch (Cytisus Laburnum)	1,25	"
Eichenreisholz (Quercus Robur)	2,20	"
Eichenzweige	2,25	"
Fichtenzweige (Pinus Abies)	1,50	Th. de Saussure
Weinrebe (Vitis vinifera)	2,89	W.
3. Rinden.		
Eichenrinde (Quercus Robur)	6,00	Th. de Saussure
Bast dieser Rinde	7,30	" " "
Rinde von Eichenzweigen (Quercus Robur)	6,00	" " "
Pappelrinde	7,20	" " "
Maulbeerbaumrinde (Morus alba)	8,90	" " "
Bast dieser Rinde	8,80	" " "
Kirschbaumrinde (Prunus avium)	10,37	Engelmann
Lindenrinde (Tilia europaea)	8,81	Franz Schulze
Buchenrinde (Fagus silvatica)	7,09	" "
Birkenrinde (Betula alba)	5,90	" "
Tannenrinde (Pinus picea)	1,785	Hertwig
Roßkastanienrinde (Aesculus Hippocast.)	5,580	E. Wolff
Bast dieser Rinde	2,270	" "
4. Blätter.		
Eichenblätter (Quercus Robur) vom 10. Mai	5,30	Th. de Saussure
" " " " 27. Sept.	5,50	" " "
Pappelblätter vom Mai	6,60	" " "
" " September	9,30	" " "
Olivenbaumblätter (Olea europaea)	6,45	Alex. Müller
Roßkastanienblätter (Aesc. Hippoc.) v. 10. Mai	7,20	Th. de Saussure
" " " " 23. Juli	8,80	" " "
" " " im Herbste	9,08	E. Wolff
Blattstengel derselben Blätter	13,87	" "
Fichtennadeln (Pinus Abies)	6,25	Hertwig
Kiefernadeln (Pinus silvestris)	5,59	Franz Schulze
Tannennadeln (Pinus picea)	7,10	" "
Tabaksblätter (Nicotiana Tabacum) verschiedene Sorten	18,41	W.
Fingerhutsblätter (Digitalis purpurea)	10,89	Wrightson

Name der Pflanze oder des Pflanzentheils	Asche von 100 Theilen der trocknen Pflanzensubst.	Name des Analytikers
Schierlingsblätter (Conium maculatum)	12,80	Wrightson
Hanfblätter (Cannabis sativa)	22,00	Kane
Hopfenblätter (Humulus Lupulus)	18,04	W.
Seekohlblätter (Crambe maritima)	16,786	Herapath
Turnipsblätter (Brassica Rapa)	9,39	Namur
Kartoffelblätter (Solanum tuberosum) nach der Blüthe	12,590	Franz Schulze
Runkelrübenblätter (Beta vulgaris)	13,010	" "
" "	21,50	Bouſſingault
Blätter von Weizenſtroh (Triticum vulgare)	11,520	Franz Schulze
" " Roggenſtroh (Secale cereale)	9,720	" "
" " Huflattig (Tussilago Farfara)	15,143	" "
5. Blüthentheile und Früchte.		
Blüthenſtengel der Roßkaſtanie	11,86	E. Wolff
Kelchtheile " "	6,65	" "
Staubfäden " "	6,56	" "
Blumenblätter " "	6,10	" "
Unreiſe Früchte " "	4,89	" "
Reife " "		
a. Kernſubſtanz	2,26—3,36	" "
b. grüne Schale	4,53—7,29	" "
c. braune Schale	1,70—2,20	" "
Samen der Rothtanne (Pinus picea)	4,47	Poleck
" " Kiefer (Pinus silvestris)	4,98	"
" " Lärche (Larix europaea)	3,22	Böttinger
weibl. Blüthe vom Hopfen (Humulus Lupulus)	6,50	Watts
Kaffeebohnen	3,19	W.
Olivenfrüchte (Olea europaea)	2,61	Alex. Müller
Krappſamen (Rubia tinctorum)	8,14	Schiel
Same von weißem Senf (Sinapis alba)	4,15	James
" " ſchwarzem Senf (Sinapis nigra)	4,31	"
" " Raps (Brassica Napus)	4,79	Franz Schulze
" " Lein (Linum usitatissimum)	3,69	W.
" " Erbſen (Pisum sativum)	2,73	"
Pericarpium von Erbſen	6,76	Franz Schulze
Same von Bohnen (Phaseolus vulgaris)	3,29	Thon
" " " (Vicia Faba)	3,45	Franz Schulze
Pericarpium von Bohnen (Vicia Faba)	7,91	" "
Same von Linſen (Ervum Lens)	2,06	Levi
" " Wicken (Vicia sativa)	3,10	W.
" " Buchweizen (Polygonum Fagopyr.)	1,37	"
" " Sommergerſte	2,60	"
nackter Same von Gerſte (Hordeum distichum nudum)	1,82	Franz Schulze
Same von Hafer (Avena sativa)	3,14	W.
nackter Same von Hafer	1,91	Franz Schulze
Same von Winterweizen	1,97	W.
" " Sommerweizen	2,14	"
" " Winterroggen	2,09	"
Embryo von Roggen	5,470	Franz Schulze

Name der Pflanze oder des Pflanzentheils	Asche von 100 Theilen der trocknen Pflanzensubst.	Name des Analytikers
6. Oberirdischer Theil krautartiger Pflanzen nach Abtrennung der Samen (Stroh).		
Stroh von Raps (Brassica Napus)	3,98	Franz Schulze
" " Erbsen (Pisum sativum)	5,13	W.
" " Bohnen (Vicia Faba)	4,95	Franz Schulze
" " " (Phaseolus vulgaris)	5,21	" "
" " Weizen	5,37	W.
" " Winterroggen	4,79	"
" " Gerste	4,80	"
" " Hafer	4,70	"
" " Mais (Zea Mays)	4,87	"
Kartoffelkraut	15,00	Berthier
"	11,15	Franz Schulze
"	17,80	Boussingault
Flachsstengel	3,53	W.
Hanfstengel	3,90	"
Theeblätter	5,48	"
7. Unterirdische Pflanzentheile (Wurzeln, Rhizome, Stolonen, Zwiebeln).		
Kartoffeln	3,77	W.
Stolonen von Huflattig (Tussilago Farfara)	2,90	Franz Schulze
Zwiebel (Allium sativum)	5,99	" "
Kleewurzeln (Trifolium pratense), oberer holziger Theil	4,35	" "
Kleewurzeln (Trifol. prat.), feinere Fasern	11,27	" "
" die gröberen und feineren nicht gesondert	12,60	Boussingault
Runkelrüben (Beta vulgaris)	6,44	W.
Zuckerrüben	3,86	"
weiße Rübe (Brassica Rapa)	8,01	"
schwedische Rübe	7,44	Herapath
Radieschen (Raphanus sativus)	20,09	"
Möhren (Daucus Carota)	5,58	W.
Pastinak (Pastinaca sativa)	5,984	Herapath
Spargel (Asparagus officinalis)	6,67—6,73	"
" " "	6,40	Schlienkamp
Cichorien (Cichorium Intybus)	3,35	W.
Topinambur (Helianthus tuberosus)	4,88	"
Krappwurzel	5,93	"
8. Krautartige Pflanzen (ganzer oberirdischer Theil derselben).		
Weizen in der Blüthe	6,99	W.
Hafer " "	6,87	"
Timotheegras (Phleum pratense)	7,24	"
Fuchsschwanzgras (Alopecurus pratensis)	7,27	Franz Schulze
Knauelgras (Dactylis glomerata)	5,93	W.
Wiesenheu (allerlei verschiedene Wiesenpflanzen)	6,02	"

Name der Pflanze oder des Pflanzentheils	Asche von 100 Theilen der trocknen Pflanzensubst.	Name des Analytikers
Grummethen	10,00	Bousfingault
Rothklee in der Reife	5,28	W.
" " " Blüthe	6,83	"
" " " " Blätter	8,77	"
" " " " Stengel	5,90	"
" " " " Blüthen	6,84	"
Wicken (Vicia sativa)	13,925	Franz Schulze
Hopfenpflanze	9,87	Nesbit
Schnittsalat (Lactuca sativa)	23,85	Griepenkerl
Weißkohl (Brassica oleracea)	11,62	Stammer
Kleiner Sauerampfer (Rumex acetosella)	6,243	Franz Schulze
Wucherblume (Chrysanthemum segetum)	13,77	" "
Haidekraut (Erica vulgaris)	2,08	W.
Schöllkraut (Chelidonium majus)	6,85	Rühling
Kornblume (Centaurea Cyanus)	7,32	"
Hundskamille (Anthemis arvensis)	9,66	"
ächte Kamille (Matricaria Chamomilla)	8,51—9,69	"
Kalmus (Acorus Calamus)	6,90	"
Krötensimse (Juncus bufonius)	7,12	Franz Schulze
Wollgras (Eriophorum vaginatum)	3,156	Wiegmann
Torfmoos (Sphagnum palustre)	3,706	"
Blasentang (Fucus vesiculosus)	16,22	Forchhammer
Fingertang (Fucus digitatus)	20,40	Gödechens
Hefepilz	7,65	Mitscherlich

§. 18. Die vorstehenden Zahlenreihen bedürfen keines besondern Commentars, um uns sofort von der allgemeinen Thatsache zu überzeugen, daß die in den verschiedenen Gewächsen enthaltenen Mengen von mineralischen Stoffen sehr ungleich sind, selbst unter ganz analogen Verhältnissen: auf gleichem Boden, in denselben Organen und in gleichem Entwickelungsstadium. Wir werden von dem Inhalte der Tabelle, sofern er sich auf Culturgewächse und Unkräuter bezieht, bei der Theorie der landwirthschaftlichen Pflanzenproduktion, in der Bodenkunde und Düngerlehre häufig Gebrauch zu machen Gelegenheit haben. Den eigentlich charakteristischen Unterschied in den mineralischen Bestandtheilen verschiedener Gewächse, und was in dieser Beziehung jeder einzelnen Pflanzenart charakteristisch ist, erkennen wir noch weit mehr durch die Zusammensetzung der Pflanzenaschen, als durch ihre relative Menge. Untersuchen wir in einem Wickfuttergemenge die Hafer- und Wickenpflanzen, beide in der Blüthe, also in gleichem Entwickelungsstadium, und so, daß alle Theile jeder einzelnen Pflanze gemeinschaftlich eingeäschert werden, so wird sich stets ein sehr bedeutender und charakteristischer Unterschied bei beiderlei Aschen zeigen, und das Typische, was man für jede dieser Aschen herauserkennt, wird sich annähernd wiederholen, mag der Boden, welcher das Wickfutter producirte, auch noch so

verschieden sein: wir werden in der Asche der Haferpflanze immer eine erhebliche Menge Kieselsäure neben weniger Kalk, in der Wickenpflanze eine hervortretende Menge von Kalk neben wenig Kieselsäure finden. Als Beleg hierzu mag eine von Schulze mit möglichster Genauigkeit ausgeführte Analyse von Hafer, Wicken und außerdem einer mit beiden zusammen auf demselben Felde wachsenden Wucherblume (Chrysanthemum segetum) dienen. Auf diese Tabelle folgt eine tabellarische Uebersicht der Zusammensetzung der Asche der verschiedensten Pflanzen.

Name der Pflanze		Aschenmenge von 100 Theilen trockner Pflanzensubstanz	Bestandtheile der Asche in 100 Thln. derselben, nach Abzug der Kohlensäure u. der unwesentlichen Beimengungen								
			Kieselsäure	Schwefelsäure	Chlor	Phosphorsäure	Kali	Natron	Kalk	Magnesia	Eisenoxyd
in der Blüthe	Hafer . .	8,710	29,528	1,100	1,059	18,310	34,185	3,513	7,623	3,781	0,901
	Wicken . .	13,925	3,316	2,713	1,220	17,443	38,352	5,436	26,005	4,900	0,615
	Wucherblume	13,770	12,236	0,995	0,710	11,331	46,985	9,127	11,512	5,599	2,505

Tabellarische Uebersicht der Zusammensetzung verschiedener Pflanzenaschen.

Name der Pflanze	Bestandtheile der Asche in 100 Theilen derselben, nach Abzug der Kohlensäure und der unwesentlichen Beimengungen									Name des Analytikers
	Kieselsäure	Schwefelsäure	Chlor oder Chlornatrium	Phosphorsäure	Kali	Natron	Kalk	Magnesia	Eisenoxyd	
1. Hölzer.										
Eiche	0,96	1,16	0,01	3,46	8,43	5,61	75,45	4,49	0,57	Kleinschmidt
Rothbuche . .	1,47	1,35	0,21 (Chlornatr.)	2,70	15,80	2,76	63,45	11,28	0,98	Böttinger
" . .	3,65	2,37		9,15	13,65	10,60	43,80	13,07	0,59 0,93 Thonerde 1,17 Manganoxyd	Hertwig
Ulme	3,07	1,28	—	3,64	21,92	13,72	47,80	7,71	0,86	Wrightson
Weißbuche . .	4,97	1,52	0,40	10,74	10,63	2,54	52,23	8,48	0,12 8,48 Manganoxyd	Fr. Schulze
Linde	—	5,60	1,51 (Chlornatr.)	5,12	37,84	5,53	31,60	4,38	8,42	Hoffmann

Name der Pflanze	Bestandtheile der Asche in 100 Theilen derselben, nach Abzug der Kohlensäure und der unwesentlichen Beimengungen									Name des Analytikers
	Kieselsäure	Schwefelsäure	Chlor oder Chlornatrium	Phosphorsäure	Kali	Natron	Kalk	Magnesia	Eisenoxyd	
Apfelbaum . .	0,93	0,93	0,45 (Chlornatr.)	5,40	19,50	0,45	64,53	7,50	1,24	Fresenius u. Will
Sapanholz . .	0,39	2,44	3,17	3,51	5,05	3,31	77,77	2,99	1,37	Köchlin
Vogelkirsche . .	2,06	4,22	Spur	9,85	26,02	10,13	36,08	11,51	0,09	Engelmann
Roßkastanie . .	2,59	—	12,75 (Chlorkalium)	19,22	17,56	—	42,93	4,95	—	E. Wolff
Rothtanne . .	20,01	—	—	5,99	11,50	6,49	44,98	8,36	0,80	Hertwig
Kiefer . . .	8,39	3,05	1,17 (Chlornatr.)	3,00	10,05	9,98	46,14	13,47	4,65	Levi
Lärche . . .	3,60	1,68	0,92 (Chlornatr.)	3,06	15,24	7,27	27,09	24,51	3,12 + 13,51 Manganoxyd	Böttinger
2. Zweige, Rinden und Blätter.										
Weinreben von Grätz . . .	1,45	1,87	0,83 (Chlornatr.)	16,35	34,13	7,59	32,96	4,66	0,16	Hruschauer
Weinreben von Worms . .	1,15	1,99	1,84	5,25	17,38	28,61	30,05	9,09	4,20	Levi
Weinreben von Meißen . .	0,725	3,628	1,614 (Chlornatr.)	9,511	37,482	1,336	43,867	1,055	0,782	Crasso
Eichenrinde . .	2,35	0,47	0,50	—	5,41	—	78,40	1,25	11,60 Manganoxyd	Berthier
Buchenrinde .	13,60	—	—	3,65	2,34	—	54,53	25,00	0,97	Hertwig
Roßkastanienrinde	1,12	—	5,85 (Chlorkalium)	6,03	8,42	—	76,84	1,71	—	E. Wolff
Ulmenrinde . .	8,77	0,62	—	1,80	2,22	10,09	72,70	3,19	0,59	Wrightson
Lindenrinde . .	—	0,77	2,26 (Chlornatr.)	4,09	16,52	4,64	62,22	8,23	1,27	Hoffmann
Vogelkirschbaumrinde . . .	21,30	0,83	0,64 (Chlornatr.)	3,46	7,96	15,40	44,74	5,46	0,21	Engelmann
Tannennadeln .	10,79	0,63	0,82	6,89	11,13	1,59	62,64	4,61	0,89	Fr. Schulze
Kiefernadeln .	8,15	1,10	0,32	4,48	8,70	2,15	66,54	7,03	1,19	" "
Roßkastanienblätter	4,90	9,09	10,61 (Chlorkalium)	22,36	21,18	—	29,25	2,61	—	E. Wolff
Tabaksblätter .	8,92	3,86	5,22	3,16	20,07	3,39	41,59	11,72	3,07	W. *)

*) Die mit W. bezeichneten Zahlen sind auch hier den oben erwähnten Tabellen von Wolff entlehnte Durchschnittszahlen.

Name der Pflanze	Bestandtheile der Asche in 100 Theilen derselben, nach Abzug der Kohlensäure und der unwesentlichen Beimengungen									Name des Analytikers
	Kieselsäure	Schwefelsäure	Chlor oder Chlornatrium	Phosphorsäure	Kali	Natron	Kalk	Magnesia	Eisenoxyd	
Fingerhutsblätter	12,78	3,94	9,03 (Chlornatr.)	2,39	43,53	3,70	15,66	6,53	2,44	Wrightson
Schierlingsblätter	2,62	1,70	16,60 (Chlornatr.)	9,45	21,69	9,64	26,40	14,94	1,83	"
Hopfenblätter	21,56	4,12	2,73	6,08	12,43	3,80	42,55	6,45	0,89	W.
Turnipsblätter	7,72	5,00	4,09 (Chlornatr.)	1,97	37,15	2,61	32,10	9,36	—	Namur
3. Samen.										
Eicheln	0,96	2,78	0,98 (Chlornatr.)	16,85	64,64	—	6,84	5,57	1,38	Kleinschmidt
Bucheckern	1,87	2,20	0,86 (Chlornatr.)	20,74	22,75	9,48	24,44	11,60	2,66 + 3,10 Manganoxyd	Souchay
Quittenkerne	—	2,68	2,59 (Chlornatr.)	42,32	27,29	3,03	7,79	13,11	1,19	"
Citronenkerne	—	3,53	2,39 (Chlornatr.)	34,85	34,00	3,60	12,90	8,66	0,25	"
Tannensamen	11,70	—	0,57 (Chlornatr.)	39,63	21,73	6,75	1,54	16,77	1,31	Poleck
Kiefernsamen	10,44	—	—	45,96	22,38	1,26	1,86	15,09	3,01	"
Roßkastanien	0,18	1,17	11,70	22,03	55,82	—	11,73	0,42	—	E. Wolff
Kaffeebohnen	0,54	3,80	0,91	13,29	62,47	1,64	6,29	9,69	0,65	W.
Krappsamen	19,22	3,00	10,29 (Chlornatr.)	5,10	20,08	6,20	29,89	2,48	3,74	Schiel
weißer Senf	3,36	5,41	0,20	37,41	10,02	9,61	21,28	11,25	1,46	James
schwarzer Senf	2,78	7,17	2,27 (Chlornatr.)	37,39	12,66	7,89	17,34	14,38	1,12	"
Raps	1,42	2,39	0,16	42,33	24,50	1,63	14,18	11,80	1,56	W.
Leinsamen	1,24	2,34	0,16	41,50	30,63	2,07	8,10	14,29	1,12	"
Hanfsamen	11,90	0,19	0,08	36,46	20,28	0,78	23,64	5,70	1,00	"
Stechapfelsamen	5,21	—	—	34,72	20,22	14,24	4,11	17,56	13,94	Souchay
Erbsen	0,86	3,49	0,86	36,43	41,79	0,96	4,99	7,96	0,86	W.
Ackerbohnen	0,73	2,53	1,57	38,74	42,49	1,34	4,73	7,08	0,57	"
Gartenbohnen	0,57	4,05	0,86	35,52	44,01	1,49	6,38	7,62	0,32	"
Linsen	—	—	4,63	36,30	34,76	13,50	6,34	2,47	2,00	Levi
Wicken	1,31	3,69	2,71	37,35	30,14	7,86	8,03	8,95	1,27	W.
Buchweizen	0,23	2,11	1,30	48,67	23,07	6,12	4,42	12,42	1,74	"
Winterweizen	2,11	0,37	0,22	46,98	31,16	2,25	3,34	11,97	1,31	"
Sommerzweien	1,64	1,52	0,48	48,63	29,99	1,93	2,93	12,09	0,51	"
Winterroggen	1,88	1,10	0,61	46,93	31,47	1,70	2,63	11,54	1,63	"

Name der Pflanze	Bestandtheile der Asche in 100 Theilen derselben, nach Abzug der Kohlensäure und der unwesentlichen Beimengungen									Name des Analytikers
	Kieselsäure	Schwefelsäure	Chlor oder Chlornatrium	Phosphorsäure	Kali	Natron	Kalk	Magnesia	Eisenoxyd	
Sommergerste .	27,54	1,69	0,93	34,68	20,15	2,53	2,60	8,62	0,97	W.
Nackte Gerste .	0,67	—	—	45,01	35,95	1,01	2,98	13,70	0,68	Fr. Schulze
Nackter Hafer .	2,37	—	—	46,89	33,37	—	3,65	11,83	0,79	" "
Hafer mit Spelzen	44,33	1,36	0,58	23,02	16,38	2,24	3,78	7,06	0,67	W.
Mais . . .	1,88	1,30	1,42	45,00	27,93	1,83	2,28	14,98	1,26	"
Hirse	52,97	0,24	0,49	21,92	11,93	1,30	0,63	9,63	1,08	"
4. Stroh.										
Rapsstroh . .	6,34	7,59	8,37	5,96	27,28	9,34	28,37	6,01	1,84	W.
Leinstroh . .	5,51	6,56	4,09	13,59	31,06	8,14	22,23	6,58	2,40	"
Hanfstroh . .	10,41	2,17	1,89	7,01	13,73	2,07	61,11	73,5	1,16	"
Erbsenstroh . .	6,83	6,26	5,64	8,05	22,90	4,07	36,82	8,04	1,72	"
Ackerbohnenstroh	7,37	3,55	5,84	7,39	42,16	2,45	22,40	7,58	1,26	"
Gartenbohnenstroh . . .	4,83	4,18	7,70	9,53	31,90	7,83	27,45	6,27	1,13	"
Winterweizenstroh	67,50	2,45	1,68	4,81	13,65	1,38	5,76	2,48	0,61	"
Winterroggenstroh . . .	56,38	2,71	2,51	5,14	19,24	2,15	8,58	2,72	1,04	"
Gerstenstroh .	52,02	3,71	2,26	4,48	22,85	4,13	7,77	2,60	0,69	"
Haferstroh . .	48,57	3,09	6,13	4,69	22,12	2,89	8,86	4,04	1,45	"
Maisstroh . .	27,88	3,00	1,74	12,66	22,96	14,63	9,63	6,17	1,56	"
5. Unterirdische Pflanzentheile (Wurzeln 2c.).										
Kartoffeln . .	2,13	6,49	3,11	17,33	60,37	2,62	2,57	4,69	1,18	W.
Spargel, cultiv.	3,74	4,49	7,75	12,86	50,02	Spur	21,33	—	0,31	Herapath
" wild .	1,01	9,22	14,01	12,81	18,77	10,56	28,08	1,48	1,07	"
Zwiebeln . .	0,28	5,90	2,02	19,67	43,00	1,35	23,76	4,02	Spur	"
Futterrübe . .	2,38	3,17	8,40	8,45	54,02	15,90	4,12	4,54	0,82	W.
Zuckerrübe . .	1,80	3,81	5,18	10,99	55,11	10,00	5,36	7,58	0,93	"
weiße Rübe . .	1,87	11,19	5,07	12,71	45,40	9,84	10,60	3,69	0,81	"
Radieschen . .	0,35	4,84	8,54	11,92	24,74	19,94	17,61	1,73	0,07	Herapath
Möhre . . .	2,47	6,72	5,19	12,46	35,21	22,07	11,42	4,73	1,03	W.
Pastinak . . .	Spur	5,75	2,75	18,27	52,67	1,84	16,81	Spur	1,91	Herapath
Sellerie . . .	1,85	1,09	21,88	14,39	33,14	14,59	13,05	Spur	Spur	"
Krappwurzel .	5,31	2,63	6,79	9,47	29,73	13,09	23,80	8,28	1,85	W.
Topinambur .	10,03	4,91	3,87	14,00	47,74	10,16	3,28	2,93	3,74	"
Wurzel vom Huflattig . . .	8,63	2,02	1,30	10,78	53,65	5,87	9,98	5,43	1,34	Fr. Schulze

Name der Pflanze	Bestandtheile der Asche in 100 Theilen derselben, nach Abzug der Kohlensäure und der unwesentlichen Beimengungen									Name des Analytikers
	Kieselsäure	Schwefelsäure	Chlor oder Chlornatrium	Phosphorsäure	Kalk	Natron	Kalk	Magnesia	Eisenoxyd	
6. Krautartige Pflanzen (ganzer oberirdischer Theil derselben), desgleichen kryptogamische Gewächse.										
Winterweizen in der Blüthe .	49,85	1,87	2,67	7,64	27,74	1,31	3,87	2,66	0,60	W.
Wiesenheu (verschiedene Wiesen-Pflanzen) .	27,01	4,56	7,22	8,01	25,54	4,43	16,72	6,31	1,25	"
Italienisch. Raygras . . .	59,18	2,82	2,27 (Chlornatr.)	6,34	12,45	3,98	9,95	2,23	0,78	Way und Ogston
Englisches Raygras . . .	31,76	4,01	10,45	10,70	34,84	3,47	7,40	2,16	1,25	W.
Krötenbinse . .	35,13	2,40	3,37	4,59	31,65	4,59	8,12	5,64	2,10	Fr. Schulze
Rothklee in der Blüthe . .	2,37	3,01	3,89	9,87	32,15	2,03	35,22	10,89	1,06	W.
Esparsette in der Blüthe . .	7,98	3,04	3,83	9,94	28,47	3,28	36,61	6,49	1,15	"
Hopfenranken .	6,07	8,44	16,11 (Chlorkalium u. Chlornatr.)	6,92	24,35	—	38,73	4,10	2,28	Nesbit
Schnittsalat . .	11,86	3,85	9,05	9,89	22,37	24,54	10,43	22,87	2,82	Griepenkerl
Weißkohl . .	0,40	8,30	4,43	16,63	53,22	—	16,64	3,74	0,64	Stammer
Kohlknospen (Rosenkohl . .	6,58	—	4,09	23,91	21,59	—	25,88	15,09	2,86	Schlienkamp
Blumenkohl . .	1,58	14,16	4,77	22,14	26,65	6,65	23,23	Spur	0,72	Herapath
Haidekraut . . .	29,66	4,09	2,41	6,74	12,89	6,22	21,49	9,53	4,08	W.
Schöllkraut . .	1,64	2,63	1,88	18,63	38,74	2,09	27,36	5,92	1,11	Rüling
Mistel . . .	1,88	1,63	0,69	20,19	40,71	0,57	22,36	11,06	1,01	Fresenius u. Will
Kornblume . .	3,95	3,23	6,76	9,31	43,83	7,49	18,56	5,46	1,40	Rüling
Kamille . . .	2,01	6,04	13,59	7,67	40,03	—	23,22	5,99	1,45	"
Kalmus . . .	2,57	5,42	9,16	14,68	43,42	1,18	12,27	8,25	2,71 + Manganoxyd	"
Zuckerrohr . .	45,78	6,64	2,70	3,75	27,32	1,03	9,13	3,65	—	Stenhouse
" . .	51,93	3,30	2,40	13,28	10,04	2,85	10,59	5,61	—	"
" . .	47,79	5,25	8,75	2,85	17,29	1,16	11,40	5,51	—	"
Torfmoos . .	61,76	2,88	Spur	Spur	3,78	4,81	9,77	Spur	17,05 + Manganoxyd	Wiegmann

Name der Pflanze	Bestandtheile der Asche in 100 Theilen derselben, nach Abzug der Kohlensäure und der unwesentlichen Beimengungen									Name des Analytikers
	Kieselsäure	Schwefelsäure	Chlor oder Chlornatrium	Phosphorsäure	Kali	Natron	Kalk	Magnesia	Eisenoxyd	
Blasentang (Fucus vesiculosus) . . .	11,00	26,22	2,10	4,43	8,98	9,63	26,73	10,91	—	Forchhammer
Blasentang (Fucus vesiculosus) . . .	—	13,46	15,03	4,49	17,25	34,12	8,46	7,19	—	"
Sargassum vulgare . . .	—	14,65	17,47	1,51	20,40	23,72	18,23	4,02	—	"
Laminaria latifolia . . .	0,69	12,63	20,99	5,89	23,35	14,46	15,19	6,80	—	"
Oberhefe . .	—	—	—	53,84	39,5	—	1,01	6,05	—	Mitscherlich
Unterhefe . .	—	—	—	59,38	28,3	—	4,27	8,15	—	"
Weißbierhefe .	—	0,08	0,09	54,74	35,28	0,42	4,47	4,15	0,61	Bull
Mutterkorn (Secale cornutum) . . .	10,65	0,02	2,36	13,44	45,38	16,79	1,68	5,34	2,34	Engelmann

§. 19. Die vorstehenden Zahlenreihen geben uns ein Bild von der durchschnittlichen Zusammensetzung der Aschen der wichtigsten Culturpflanzen, und wenn auch die von verschiedenen Chemikern für dieselbe Pflanze gefundenen Zahlen oft große Abweichungen zeigen, so sind diese Abweichungen doch nicht der Art, daß nicht die von Liebig eingeführte Trennung der Culturpflanzen in mehrere Gruppen noch immer beibehalten werden könnte. Derselbe unterscheidet: Kalipflanzen, deren Aschen mehr als die Hälfte ihres Gewichtes an löslichen Alkalisalzen enthalten, Kalkpflanzen, in denen die Calciumsalze, und Kieselpflanzen, in denen die Kieselsäure vorwaltet. Zu den Kalipflanzen gehören danach die Rübenarten, Kartoffeln, Topinambur und der Mais; zu den Kalkpflanzen der Tabak, die Erbsen, Bohnen und der Klee; zu den Kieselpflanzen der Weizen, Hafer, Roggen und die Gerste. Wenn auch der Werth dieser Eintheilung sowie der Werth der Aschenanalysen überhaupt nur ein relativer ist, so werden uns doch, sofern es sich um Bodenerschöpfung und um Ersatz der dem Boden durch die Gewächse entzogenen unorganischen Stoffe handelt, die Aschenanalysen bei der Düngerlehre einen nicht unwesentlichen Anhalt bei der Beantwortung praktischer Fragen geben. Sehen wir aber von diesen Rücksichten vorläufig ganz ab, so erübrigt es nur noch, an der Hand vorstehender Tabellen die einzelnen Aschenbestandtheile in Bezug auf die Reichlichkeit ihres Auftretens in verschiedenen Pflanzen und Pflanzentheilen vergleichend ins Auge zu fassen.

§. 20. Die Kieselsäure schwankt von den kleinsten, durch die Analyse kaum nachweisbaren Mengen bis gegen $^3/_4$ vom Gewichte der ganzen Asche. Nirgends jedoch fehlt sie ganz, und wenn in den mitgetheilten Analysen keine Zahl angegeben ist, so hat man sie bei der Untersuchung ganz vernachlässigt oder zugleich mit dem Staube und andern unwesentlichen Bestandtheilen der Asche in Abzug gebracht. Geschah das letztere nicht, so weist die Analyse häufig viel größere Mengen von Kieselsäure auf, als für die betreffende Pflanzensubstanz wirklich vorausgesetzt werden kann. Erst seitdem G. Rose und andere Chemiker darauf aufmerksam machten, hat man es für nöthig erkannt, das der Einäscherung zu unterwerfende Material nicht nur abzustäuben, sondern förmlich abzuwaschen. Der auf der Oberfläche der meisten Pflanzentheile aufliegende Staub haftet gewöhnlich so fest, daß die kräftigsten mechanischen Hülfsmittel nöthig sind, ihn abzulösen. Da er größtentheils aus Kieselsäure besteht, so bringt die Vernachlässigung jener Vorsicht leicht eine Menge Kieselsäure in die Analyse, welche die in der Pflanze vorhandene Menge weit übertrifft. Wir müssen uns daher vorläufig damit begnügen, die kieselreichen Pflanzen und Pflanzentheile im Allgemeinen von denen zu unterscheiden, welche diese Bezeichnung nicht verdienen. Notorisch arm an Kieselsäure sind die Samen, getrennt von den Perikarpien und andern Bedeckungen. Wurden sie gemeinschaftlich mit den letzteren eingeäschert, z. B. Gerste oder Hafer mit den Spelzen, so ist diesen der Kieselsäuregehalt der Asche beizumessen, während er bei den nackten Samen selten mehr als 1 Proc. vom Gewichte der Asche beträgt. 1 bis 5 Proc., selten darüber, pflegt die Asche des Holzes, der Rinde, der Blätter bei den meisten Gewächsen zu enthalten. Bei einer und derselben Pflanze schwanken diese Zahlen von den geringsten Mengen bis zu mehr als 5 Proc. nach Maßgabe der Bodenbeschaffenheit, so daß wir uns zu der Annahme veranlaßt fühlen können, daß überhaupt bei allen nicht kieselreichen Pflanzen die Kieselsäure ein durchaus zufälliger Bestandtheil sei, dort abgelagert, wo die Verdunstung, z. B. in den Blättern, oder andere nicht eigentlich organische Bedingungen, eine Anhäufung der in löslicher Form aus dem Boden aufgenommenen unorganischen Stoffe veranlaßten. Für die kieselsäurereichen Pflanzen, zu denen hauptsächlich die Gräser gehören, scheint die Kieselsäure nothwendig zu sein, wenn ihr Einfluß auch nicht so groß ist, wie man früher annahm, wonach ihr Fehlen das Lagern des Getreides veranlassen sollte, was durch neuere Versuche widerlegt ist. Wenn wir bei der Einäscherung der Gräser so verfahren, daß wir die Verglasung der Kieselsäure mit den zugleich vorhandenen Basen verhindern, so erhalten wir sie in der Form, wie sie in der Pflanze abgelagert war, nämlich an die organischen Structurverhältnisse der obersten Epidermisschicht, der Cuticula nebst den Haaren, Zähnen und andern Cuticulargebilden, sich genau anschließend. In allen von der Oberhaut bedeckten Organen der Gräser ist nicht mehr Kieselsäure enthalten, wie bei andern Gewächsen. Dagegen begegnen uns bei andern Pflanzenfamilien Kieselsäureablagerungen auch unter der Oberhaut, z. B. bei vielen Cyperaceen in dem Marke des

Stengels. Auf der Oberhaut der Equisetaceen finden wir außer den Kieselzellen, welche der Cuticularstructur entsprechen, in regelmäßigen Reihen angeordnete Ablagerungen von hervorragenden Körnern, welche die Anwendbarkeit des Schachtelhalmes zum Poliren bedingen. Die Farnkräuter verhalten sich in Bezug auf die Kieselsäureablagerung ähnlich den Gräsern. In den Knoten des Bambusrohrs befinden sich reichliche Mengen pulverförmiger Kieselsäure (Tabaschir); auf der Oberfläche derselben Pflanze bildet sie eine so dichte Schicht (die Cuticularzellen ganz umkleidend), daß man mit dem Feuerstahl Funken daran schlagen kann. Endlich verdient Erwähnung das eigenthümliche Vorkommen nadelförmiger netzartig gruppirter Kieselmassen in der Spongia lacustris. Das Verfahren bei der Einäscherung, um die Kieselsäure in ihrer an die organische Structur der Zellen sich anschließenden Form zu erhalten, besteht einfach darin, daß man den einzuäschernden Pflanzentheil mit Salpetersäure befeuchtet, darauf verkohlt, die Kohle mit Salzsäure auskocht, und nachdem sie mit Wasser ausgewaschen ist, die Einäscherung durch Hitze und Luftzutritt vollendet. Aus der Beibehaltung der zartesten Formverhältnisse bei dieser Procedur geht zugleich hervor, daß die Kieselsäure nicht in gebundener Form, sondern frei in den Pflanzen vorkommt. Die Kieselzellen behalten ihre Form nebst der Glätte der Oberfläche selbst beim Zusammenschmelzen mit saurem schwefelsaurem Kalium (vgl. übrigens Bd. I. pag. 188).

Die Schwefelsäure gehört, wie schon früher bemerkt wurde, zu den ganz besonders wandelbaren Mineralsubstanzen der Gewächse, sofern sie bei der Einäscherung leicht verflüchtigt oder reducirt wird, so daß sie dann mit den Metallen, an welche sie gebunden war, Schwefelmetalle bildet. Umgekehrt entsteht sie auch bei der Verbrennung schwefelhaltiger organischer Verbindungen. Es sind dies die Ursachen, warum die Analysen in diesem Punkte so wenig Zuverlässigkeit bieten, und eine Anordnung der Gewächse nach Maßgabe ihres Schwefelsäuregehaltes nur wenig Werth haben würde. Es ist daher kaum angemessen, auf die Tabellen zu verweisen, außer in sofern bei einzelnen Pflanzen die in ihrer Aschenanalyse hervortretende Menge von Schwefelsäure für mehr als nur zufällig vorhanden angesehen werden muß, so z. B. bei den Blatt- und Stengelorganen der zur Familie der Cruciferen gehörigen Gewächse (Raps, Kohl ꝛc.), und besonders bei den Fucusarten und verwandten Meerespflanzen, von welchen Forchhammer nachgewiesen hat, daß sie sich durch einen ganz ungewöhnlichen Gehalt an schwefelsauren Salzen auszeichnen, indem die Menge der Schwefelsäure bei keiner Fucusart geringer ist als 1,28 Proc. vom Gewichte der ganzen getrockneten Pflanze, und sogar bis zu 8,5 Proc. steigt.

Das Chlor wird gewöhnlich als an Natrium oder nächstdem an Kalium gebunden angenommen, ob mit Recht, d. h. ob auch noch andere Chlorverbindungen in den Pflanzen vorkommen, ist schwer nachzuweisen. Die früheren Analysen ergaben wegen der bei der Einäscherung angewandten große Hitze und der dadurch bewirkten Verflüchtigung von Chlor meist nur einen sehr geringen, und oft gar keinen, Gehalt an Chlor. Die größere Sorgfalt aber, mit welcher man jetzt der Verflüchtigung

von Chlorverbindungen entgegenzuwirken bestrebt ist, hat uns mit der Gegenwart größerer Mengen Chlor in den meisten Gewächsen bekannt gemacht, und läßt uns dasselbe als einen nicht nur zufälligen Bestandtheil von der unorganischen Substanz der Pflanzen erkennen. Für einzelne Pflanzen, z. B. Buchweizen, ist das Chlor als unentbehrlich nachgewiesen; ferner ist an die schon erwähnte von Nobbe nachgewiesene Thatsache zu erinnern, daß für Kalium die Chlorverbindung die für die Pflanzenernährung vortheilhafteste ist.

Die Phosphorsäure ist für den organischen Bildungsproceß in der lebenden Pflanze einer der wichtigsten unorganischen Bestandtheile. Daher findet sie sich allenthalben, und besonders in solchen Organen, welche als Herd oder Ausgangspunkt intensiver Ernährungs- oder lebhafter Wachsthumsvorgänge dienen. Besonders fällt uns die Menge der Phosphorsäure in den Samen auf, bei denen sie nicht selten über 50 Proc. vom Gewichte der Asche ausmacht. Nächst den Samen sind die Wurzelknollen, Rhizome und ähnliche Organe, desgleichen junge noch in voller Entwickelung begriffene Pflanzentheile, durch Gehalt an Phosphorsäure ausgezeichnet. Die schon früher nachgewiesene Relation zwischen den Eiweißstoffen und der Phosphorsäure ist durch die neuen Untersuchungen von Ritthausen bestätigt, wonach die Phosphorsäure einen integrirenden Bestandtheil der Eiweißstoffe ausmacht; daher steigt mit dem Eiweißgehalte einer Pflanze auch ihr Phosphorsäuregehalt.

Das Kali ist ein für die Pflanzenaschen so bezeichnender Stoff, daß man es früher geradezu „vegetabilisches Alkali" nannte. Die Beschaffenheit der Pottasche ist der evidenteste Beweis von dem Prävaliren des Kali's unter den in Wasser löslichen Bestandtheilen der Pflanzenasche. Die trockne Pottasche enthält nämlich wenigstens $^2/_3$, selten unter $^3/_4$ ihres Gewichtes kohlensaures Kalium. Das Verhältniß des Pottaschertrages, also annähernd des Kaligehaltes, der ganzen Pflanze geht aus der schon im ersten Bande pag. 366 u. f. gegebenen Uebersicht hervor. Es ergiebt sich daraus, daß einzelne krautartige Pflanzen mehr als 160mal so viel Kali enthalten, als gewisse Hölzer: denn unter den letzteren sind einige theils überhaupt relativ arm an unorganischen Substanzen, theils insbesondere durch geringe Mengen Kali ausgezeichnet. Dieser Unterschied wird schon im gewöhnlichen Leben dadurch gewürdigt, daß man den Werth verschiedener Aschen, welche eine gleiche Menge Brennmaterial liefert, für den Zweck der Laugebereitung sehr ungleich veranschlagt, und demgemäß z. B. dem Buchenholze vor dem Kiefernholze bei weitem den Vorzug giebt. Der Gehalt einzelner Pflanzen an unorganischen Substanzen, und unter ihnen besonders an Kali, ist so hervortretend, daß sie darnach schon längst die Bezeichnung „Kalipflanzen" führen. Es sind dieselben, welche man auch wegen ihres Vorkommens auf Schutthaufen und unter andern ähnlichen Bodenverhältnissen „Schuttpflanzen" nennt. Zu ihnen gehören u. a. der Wermuth (Artemisia Absinthium), der Erdrauch (Fumaria officinalis), der gefleckte Schierling (Conium maculatum), der Boretsch (Borago officinalis), die Gartenmelde (Atriplex hortensis). Es sind zwar außer dem Kali noch andere Bodenbestandtheile, welche von jenen Gewächsen reichlicher be-

anſprucht werden, aber wir haben alle Urſache anzunehmen, daß alles Kali, welches wir in ihrer Aſche finden, einen beſtimmten nothwendigen Antheil an ihren Lebensverrichtungen hatte, alſo nicht nur zufällig mit den Stickſtoffverbindungen und den übrigen löslichen Subſtanzen des Bodens aufgenommen war. Mit dieſem ihrem großen Bedürfniſſe nach Kali ſteht der Umſtand in Verbindung, daß ſie an kaliarmen Standorten ſchlecht gedeihen, und den Boden, aus welchem ſie ihre Nahrung ziehen, an Kali leicht erſchöpfen. Am deutlichſten tritt die Bedeutung des Kali's für die meiſten Gewächſe durch ſeinen Gegenſatz zum Natron hervor:

Das Natron nämlich findet ſich überall in untergeordneter Menge im Vergleich zum Kali, häufig ſogar da, wo die Nahrungsquelle der Gewächſe dieſen eine relativ weit bedeutendere Menge von Natrium- als von Kaliumverbindungen darbietet. Gewöhnlich iſt die Menge des Natriums nicht bedeutender, als um von dem vorhandenen Chlor vollſtändig in Anſpruch genommen werden zu können. Daß aber Natrium auch in Verbindung mit Pflanzenſäuren vorkommt, iſt keinem Zweifel unterworfen. Es geht dies ſchon aus dem Gehalte der meiſten Pottaſchen an kohlenſaurem Natrium hervor. Außerdem haben wir uns der aus der Aſche von Seepflanzen dargeſtellten Sodaarten zu erinnern, in welchen zwar das kohlenſaure Natrium nicht in ähnlichem Verhältniſſe, wie das kohlenſaure Kalium in der Pottaſche, überwiegt, es macht aber doch immer einen bemerkenswerthen Beſtandtheil jener Sodaarten aus. Die aus der Salsola Soda dargeſtellte Barilla-Soda enthält 25—30, die aus Salſola- und Fucusarten dargeſtellte Kelp- und Varec-Soda 2—8 Proc. kohlenſaures Natrium. Intereſſant iſt es, den geringen Kalimengen des Meerwaſſers gegenüber den relativen Gehalt verſchiedener Meerespflanzen an Kalium- und Natriumverbindungen vergleichend zuſammenzuſtellen.

Name der Pflanze	Aſchenprocente	in 100 Theilen der Aſche				Standort der Pflanze	Analytiker
		Kali	Natron	Chlorkalium	Chlornatrium		
Fucus digitatus . .	20,40	20,66	7,65	3,34	26,18	—	Göbechens
" vesiculosus .	16,39	13,01	9,54	0,32	21,45	—	"
" nodosus . .	16,19	9,13	14,33	0,49	18,28	—	"
" serratus . .	15,63	3,98	18,67	1,18	16,56	—	"
Laminaria latifolia .	13,62	—	—	31,12	16,44	Hoffmannsgave	Forchhammer
" digitata .	20,72	20,46	0,63	—	38,01	Helgoland	"
Eklonia buccinalis .	14,27	18,70	6,58	—	15,14	Cap. d. gut. Hoffn.	"
Durvilaea utilis . .	48,19	13,52	7,14	—	37,38	Chile	"
Fucus vesiculosus .	10,84	9,04	7,38	—	3,50	Laarbeck(Dänem.)	"
" " .	16,22	16,27	16,27	—	23,49	Grönland	"
Sargassum vulgare .	22,58	22,14	4,52	—	31,40	Campeche-Bai	"
Furcellaria fastigiata	18,92	20,24	23,74	—	—	Kattegat	"
Chondrus plicatus .	11,23	6,77	8,10	—	17,63	Hoffmannsgave	"
Iridaea edulis . . .	9,86	12,17	7,90	—	0,81	Kattegat	"
Polysiphonia elongata	17,10	20,06	3,05	—	12,98	Hoffmannsgave	"
Delesseria sanguinea	13,17	13,13	20,42	—	—	Kattegat	"

Wenn nun auch der Gehalt der Asche an Natron von Landpflanzen in den meisten Fällen nur ein geringer ist, so ist bei der außerordentlich großen Verbreitung des Chlornatriums nicht anzunehmen, daß es in der Asche irgend einer Pflanze ganz fehlen sollte. Ob es für die Ernährung der Pflanzen nothwendig ist, ist bis jetzt noch nicht mit Sicherheit zu behaupten. Aus den günstigen Erfolgen, die man häufig durch Kochsalzdüngung erzielt hat, läßt sich sein Einfluß, besonders auf die Samenbildung, nicht verkennen.

Das Calcium ist ebenso wie das Kalium in den Pflanzenaschen theils an Kohlensäure, theils an Phosphorsäure, theils an Schwefelsäure gebunden. Ueberall, wo seine Menge besonders hervortritt, ist es als kohlensaures Salz enthalten. Dieses findet sich in den lebenden Pflanzen bei weitem weniger häufig, als die Verbindungen von Calcium mit organischen Säuren. Aus den pflanzensauren Calciumsalzen entsteht also hauptsächlich das kohlensaure Calcium, welches in den Aschen vorkommt. Vergleichen wir in Bezug auf den Kalkgehalt die verschiedenen Pflanzenorgane, so begegnet er uns am reichlichsten in den Blättern, Rinden, im Holze. Von den Blättern sind jedoch diejenigen der eigentlichen Kalipflanzen ausgenommen. Auffallend tritt er gegen das Kali zurück in den Samen und in den meisten unterirdischen Pflanzentheilen, besonders in den Kartoffeln, Topinamburs und einigen Rüben. Der Unterschied in dem Bedürfnisse verschiedener Gewächse an Kalk tritt am deutlichsten in den Aschenanalysen des ganzen oberirdischen Theiles krautartiger Pflanzen hervor. Dabei ist aber zu beachten, daß dies Bedürfniß nach Kalk nicht verwechselt werden darf mit den Anforderungen unserer Culturgewächse an die Gegenwart von kohlensaurem Calcium im Boden, sofern es hier nämlich hauptsächlich die Bedeutung hat, das Auftreten freier Säure im Boden zu beseitigen. Die Pflanzen aus der Familie der Leguminosen (Klee, Erbsen, Bohnen ꝛc.) bedürfen weit mehr Kalk als die Gräser. Die letzteren sind sogar zu den kalkärmeren Pflanzen zu zählen. Deshalb gedeihen aber die Getreidearten doch nicht auf einem Boden, welcher vermöge des gänzlichen Mangels an kohlensaurem Calcium an Säure leidet.

Das Magnesium scheint hauptsächlich an Phosphorsäure gebunden zu sein. Unzweifelhaft hat es in viel geringerem Grade wie das Kalium und Calcium für den Pflanzenorganismus die Bedeutung, mit den organischen Säuren Salze zu bilden, welche die organische Stoffbildung vermitteln. Daß es aber für die Ernährung der Pflanzen nothwendig ist, ist durch die Wasserculturen erwiesen.

Die Bedeutung des Eisens für die Pflanze wurde bereits erwähnt. Da es nicht fehlen darf, wenn eine Pflanze normal ernährt werden soll, so ergiebt sich schon hieraus, daß es in den Pflanzenaschen nie fehlen wird, wenn seine Menge meistens auch nur eine sehr kleine ist. Was die relative Menge des Eisenoxyds betrifft, so finden wir am meisten in den Blättern und einigen Rinden, nächstdem im Holzkörper der Bäume, am meisten in den Blüthen- und Fruchtorganen. Unter allen Pflanzen, welche de Sauſſure untersuchte, war das Rhododendron

ferrugineum und die Heidelbeerpflanze (Vaccinium Myrtillus) durch den bedeutendsten Gehalt ausgezeichnet, indem die Asche der ersteren zwischen 5 und 11 Proc., die der andern Pflanze zwischen 3 und 9,5 Proc. Eisenoxyd enthielt. Die Stachelbeeren enthalten 4,56, die Erdbeeren 5,89, Theeblätter 9,29 und Moos 11,83 Proc. Eisenoxyd. Die Asche unserer Culturgewächse dagegen enthält selten soviel Eisenoxyd, daß sich die Gegenwart desselben schon durch die Farbe zu erkennen gäbe. Die meisten Aschen sind, wenn sich keine Kohle dazwischen befindet, fast schneeweiß. In der Regel beträgt der Eisenoxydgehalt dieser Aschen zwischen 0,5 und 2 Proc. Die dem Eisenoxyd nahe stehende Thonerde ist bisher nur in Lycopodium complanatum constant nachgewiesen. — An das Eisenoxyd schließt sich endlich noch das Manganoxyd an. Es ist höchst bemerkenswerth, wie häufig bei ganz gleichen Bodenverhältnissen von zwei Gewächsen das eine kaum Spuren von Mangan enthält, das andere dagegen sehr beträchtliche Mengen, zuweilen weit mehr als Eisenoxyd. So fand Schulze in 100 Theilen Asche von Birkensaft (im Frühling aus einer Birke abgezapft) 8,5 Manganoxyd, dagegen nur 0,5 Eisenoxyd. Die Asche von dem Safte eines in der Nähe der Birke stehenden Zuckerahorns dagegen enthielt neben 0,85 Proc. Eisenoxyd nur Spuren von Manganoxyd. Die Ansicht, daß das Mangan das Eisen vertreten könne, ist durch Risse widerlegt.

Wir haben bisher einen Bestandtheil der Pflanzenaschen, die Kohlensäure, noch nicht in nähere Betrachtung gezogen. Sie ist zu den mineralischen Bestandtheilen der Pflanzen in sofern nicht zu rechnen, als sie sich erst bei der Verbrennung aus dem Kohlenstoff der organischen Stoffe bildet. Die Gegenwart kohlensaurer Salze verträgt sich auch nicht mit der so häufig sauren Beschaffenheit der Pflanzensäfte; daher finden wir auch nur bei gewissen Pflanzenfamilien kohlensaures Calcium in den Zellen abgelagert. Letzteres incrustirt aber zuweilen die ganze Pflanze, wie wir dies besonders bei einigen Arten der Gattung Chara sehen, die an Orten, wo sie in großer Menge vorkommen, mit Vortheil statt des Mergels benutzt werden.

§. 21. Die bisher mitgetheilten Aschenanalysen zielten hauptsächlich darauf ab, den Unterschied verschiedener Gewächse in ihren feuerbeständigen mineralischen Bestandtheilen im Allgemeinen darzulegen. Damit ist aber erst die erste der in §. 16 gestellten Fragen beantwortet. Die Beantwortung der zweiten Frage: Wie verhält sich eine Pflanze in ihren verschiedenen Lebensperioden in Bezug auf die relative Menge der Aschenbestandtheile? finden wir ebenfalls in verschiedenen Analysenresultaten. Als Beispiel mögen die von Arendt angestellten Untersuchungen der Haferpflanze dienen (Heiden, Düngerlehre I., pag. 350). Die Pflanzen wurden in 5 verschiedenen Perioden untersucht und zwar am 10. Juni (1. Per.), am 30. Juni (2. Per.), am 10. Juli (3. Per.), am 21. Juli (4. Per.) und am 31. Juli (5. Per., völlige Reife). Diese Untersuchungen sind um so werthvoller, als die einzelnen Theile, untere, mittlere und obere Stengel, untere und obere Blätter und die Aehrchen für sich untersucht wurden.

	Untere Stengel: Periode					Mittlere Stengel: Periode				Obere Stengel: Periode			
	I.	II.	III.	IV.	V.	II.	III.	IV.	V.	II.	III.	IV.	V.
Kieselsäure	5,89	6,72	6,42	4,66	4,10	6,43	6,30	8,00	9,31	6,04	9,16	18,12	20,43
Schwefelsäure	4,03	2,15	0	0	0	0,90	1,11	1,20	1,30	Spur	1,03	1,06	1,18
Phosphorsäure	13,31	6,09	4,48	3,04	2,78	7,47	10,23	3,68	1,43	4,21	14,14	2,54	2,78
Eisenoxyd	0,61	0,59	0,14	1,28	1,05	0,30	0,19	0,12	0,02	0,25	0,28	0,13	0,20
Kalk	4,72	6,05	4,19	3,56	3,64	7,91	4,87	5,30	5,31	7,24	6,27	7,27	8,67
Magnesia	4,69	3,86	2,14	2,34	2,18	4,69	4,41	4,14	3,60	5,87	3,87	5,26	3,92
Chlor	11,63	10,28	8,22	7,34	8,61	9,79	8,83	10,72	11,74	3,04	5,79	7,95	7,49
Natron	11,15	4,16	2,40	1,37	0,41	2,92	2,34	0,96	1,58	2,04	2,19	0,95	1,09
Kali	46,59	57,55	58,67	78,03	81,20	61,79	63,71	68,30	68,38	61,95	57,59	58,49	55,95

	Untere Blätter: Periode					Obere Blätter: Periode					Aehrchen: Periode			
	I.	II.	III.	IV.	V.	I.	II.	III.	IV.	V.	II.	III.	IV.	V.
Kieselsäure	23,89	30,20	30,39	33,80	34,02	11,35	18,72	29,24	39,38	41,86	28,34	36,37	27,49	26,05
Schwefelsäure	2,22	7,04	4,41	2,85	3,26	3,35	5,00	5,84	6,84	7,53	2,90	Spur	1,51	4,96
Phosphorsäure	5,41	3,34	3,06	2,40	1,75	12,75	7,70	4,79	2,06	1,53	15,10	20,85	33,50	36,50
Eisenoxyd	0,53	0,92	1,38	2,09	2,75	0,53	0,54	0,66	0,73	0,59	0,46	0,14	Spur	Spur
Kalk	15,28	12,83	16,69	17,20	16,73	9,87	16,02	16,75	16,25	17,19	8,96	8,76	8,69	7,35
Magnesia	2,91	2,27	1,88	2,59	3,84	5,82	3,18	2,88	3,41	3,99	5,72	6,01	7,25	8,96
Chlor	7,07	5,06	4,98	3,13	2,49	7,07	5,06	4,98	3,13	2,49	4,82	3,79	5,00	3,84
Natron	2,24	0,99	0,64	1,19	0,94	0,24	2,27	1,28	0,98	0,42	1,26	1,59	0,60	0,15
Kali	43,88	42,23	38,61	36,37	36,91	50,42	41,22	34,66	27,99	24,81	33,68	22,56	17,14	13,03

Wir ersehen aus diesen Zahlen leicht, daß die einzelnen Organe der Pflanzen in Bezug auf die relative Menge ihrer Aschenbestandtheile mehr oder weniger großen Schwankungen unterworfen sind, die für die verschiedenen Stoffe auch wieder verschieden sind. Wir sehen, wie der Gehalt an Kieselsäure in den Blättern weit größer ist als im Halm und daß er in letzterem von unten nach oben und mit dem Alter zunimmt; im Aehrchen nimmt er bis zur Blüthezeit zu, nach derselben fällt er wieder. Die Schwefelsäure findet sich in den Blättern weit mehr als im Halme; im Aehrchen ist sie in Periode III (Blüthenzeit) fast verschwunden, steigt aber dann bis zur Reife wieder bis auf fast 5 Proc. Der Gehalt an Phosphorsäure ist sehr variabel; in den untern Stengeln fällt er von 13,31 in der ersten Periode bis auf 2,78 in der fünften, in den mittleren und oberen Stengeln steigt er bis zur dritten Periode, worauf er wieder fällt; in den Blättern nimmt er fortwährend ab, ist aber in den oberen größer als in den unteren, im Aehrchen zeigt sich eine Zunahme um mehr als das Doppelte. Die überhaupt nur geringe Menge des Eisenoxyds nimmt in den Blättern mit dem Alter zu, im Aehrchen verschwindet es zuletzt bis auf eine Spur. Der Gehalt an Kalk schwankt sehr, in den Blättern, in denen er größer ist als im Stengel, weniger; im Aehrchen nimmt er mit dem Alter ab. Ebenso schwankend ist der Magnesia-Gehalt, im Aehrchen findet eine Zunahme statt. Das Chlor vermindert sich in den untern Stengeln mit Ausnahme der letzten Periode; in den mittleren Stengeln vermehrt es sich mit Ausnahme der zweiten Periode; in den oberen Stengeln steigt es stetig; in den Blättern sinkt sein Gehalt wieder mit dem Alter; im Aehrchen schwankt er, so daß er in der zweiten und vierten sowie in der dritten und fünften Periode fast gleich ist. Der Gehalt an Natron ist in den untern Stengeln am größten, hier nimmt er mit dem Alter regelmäßig ab; in den übrigen Theilen ist der Natrongehalt schwankend. Der Gehalt an Kali ist in den Stengeln am größten, in den untern und mittleren steigt er im Alter bis auf 81,2 resp. 68,38, in den obern fällt er mit dem Alter ebenso wie in den Blättern und Aehrchen.

Auch über andere Culturpflanzen liegen ähnliche Untersuchungen vor, deren Resultate kurz zusammengestellt Folgendes ergeben. Bei den Leguminosen (Erbsen von Ritthausen untersucht) zeigt sich mit dem Alter eine steigende Zunahme an Kalk und Magnesia, eine Abnahme der Alkalien. Die übrigen Bestandtheile zeigen geringe Schwankungen, ebenso der Aschengehalt der Trockensubstanz, der in 3 Perioden sich verändert von 8,1 (1. Per.) bis 7,4 (2. Per.) und 7,7 (3. Per.). Wurzelgewächse (Turnips) wurden von Wunder untersucht; der Gehalt der Wurzeln an Kali und Phosphorsäure steigt mit dem Alter, der an Kalk und Magnesia vermindert sich; die übrigen Bestandtheile sind mehr oder weniger Schwankungen unterworfen. In Kartoffelknollen fand Heiden im Ganzen nur geringe Schwankungen, der Gehalt an Kalk, Kali, Natron und Kieselsäure nahm ab, der an Magnesia und Phosphorsäure zu.

Einen andern Beitrag zu unserer Kenntniß von dem Zusammenhang der Entwickelungsperiode einer Pflanze und ihrem Gehalte an mineralischen

Bestandtheilen, jedoch ohne Rücksicht auf die Zusammensetzung der letzteren, haben uns Schleiden und Schmidt geliefert, deren Untersuchung sich zu gleicher Zeit auch auf die Ermittelung der relativen Mengen der in den organischen Stoffen enthaltenen Elemente erstreckte. Sie verglichen in dieser Beziehung Wickenpflanzen (Vicia sativa), die erste Wachsthumsperiode am 15. Mai nach Entfaltung der ersten auf die Cotyledonen folgenden Blätter, die zweite Periode am 12. Juli im Beginn der Blüthe, die dritte Periode am 6. August, wo die meisten Schoten der Reife nahe waren, und die vierte Periode am 3. September, wo die Pflanzen ihre volle Reife erlangt hatten.

Elementare Zusammensetzung der Wicken in 100 Theilen.

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff	Asche
A. Stengel.					
1. Periode	44,930	6,125	31,700	9,110	8,135
2. "	43,905	5,700	33,485	4,490	12,420
3. "	45,400	6,110	34,020	2,930	11,540
4. "	45,010	5,830	34,670	2,360	12,130
B. Samen.					
3. Periode	46,210	6,340	36,710	6,530	4,210
4. "	45,750	6,610	38,280	5,920	3,440
C. Hülsen.					
3. Periode	46,570	5,900	35,740	2,360	9,430
4. "	45,960	5,730	35,550	1,980	10,780

Gewicht einer einzelnen Pflanze in Grammen.

A. die ganze Pflanze enthält:

in der	trockne Substanz	organische Substanz	unorganische Substanz
1. Periode .	0,0326	0,0303	0,0023 = 7,06 Procent
2. " .	0,9220	0,8050	0,1170 = 12,79 "
3. " .	1,5590	1,4130	0,1460 = 9,36 "
4. " .	2,1820	2,0180	0,1640 = 7,51 "

B. Vom Gewicht der ganzen Pflanze fällt:

in der	auf	trockne Substanz	unorganische Substanz
1. Periode	Stengel	0,0125	0,00076 = 6,02 Procent
	Wurzeln	0,0072	0,00071 = 9,88 "
	Samenschalen . . .	0,0044	0,00041 = 9,22 "
	Cotyledonen : . . .	0,0085	0,00045 = 5,23 "
		0,0326	0,00233
3. Periode	Stengel und Wurzeln .	0,876	0,1013 = 10,58 Procent
	Samen	0,379	0,0159 = 4,21 "
	Hülsen	0,304	0,0286 = 9,43 "
		1,559	0,1458
4. Periode	Stengel und Wurzeln .	0,689	0,082 = 11,90 Procent
	Samen	1,076	0,037 = 3,44 "
	Hülsen	0,416	0,045 = 10,78 "
		2,181	0,164

1000 reife Samen enthalten in Grammen:

Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff	Asche
21,04	3,04	17,60	2,72	1,58

1000 Pflanzen enthalten in Grammen:

		Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff	Asche
1. Periode	Stengel und Wurzel .	8,85	1,22	6,24	1,80	1,47
	der Same	5,90	0,85	4,94	0,76	0,85
		14,75	2,07	11,18	2,56	2,32
4. Periode	Stengel und Wurzel .	310,11	40,17	238,87	16,26	83,57
	Samen	492,27	71,12	411,89	63,70	37,01
	Hülsen	191,19	23,84	147,89	8,24	44,84
		993,57	135,13	798,65	88,20	165,42

Die Verfasser geben für das statische Verhältniß der mineralischen Stoffe folgendes Resumé: Während in der ersten Periode die Menge der organischen Substanz sich von 1,29 auf 1 vermindert, vermehrt sich der Aschengehalt um 47 Proc. Der absolute Aschengehalt steigt von der ersten bis zur vierten Periode auf das 70fache; die bedeutendste Zunahme findet von der gekeimten Pflanze bis zum Anfang des Blühens

ſtatt, faſt um das 51fache, und in dieſer Periode iſt der relative Aſchengehalt am größten (die Menge der unorganiſchen Subſtanz beträgt in dieſer Periode 12,79 Proc. vom Gewichte der ganzen trocknen Pflanzenſubſtanz, in der vierten Periode nur 7,51). Von der dritten zur vierten Periode verhält ſich der Aſchengehalt weſentlich anders in der Pflanze, indem ſich die größere Menge allmälig in die Samen und Hülſen zieht und den Stengel verhältnißmäßig aſchenarm zurückläßt, wobei indeſſen nicht zu überſehen, daß in der vierten Periode ſchon ein Theil der untern Blätter der Pflanze abgefallen und abgeſtorben iſt.

§. 22. Der Unterſchied in der Menge und Zuſammenſetzung der unorganiſchen Beſtandtheile in den verſchiedenen Theilen oder Organen einer und derſelben Pflanze leuchtet ſchon auf den erſten Blick aus den bisher mitgetheilten Analyſen ſo deutlich hervor, daß es kaum eines beſonderen Hinweiſes bedarf. Eine der ausführlichſten Arbeiten über dieſen Gegenſtand iſt die von E. Wolff über die einzelnen Theile des Roßkaſtanienbaumes, deren Reſultate in folgender Tabelle enthalten ſind.

Bezeichnung des Pflanzentheils	Waſſer in 100 Thln. der friſchen Pflanzenſubſtanz	Aſchenmenge von 100 Thln. der trocknen Pflanzenſubſtanz	100 Theile Aſche enthalten: Kalk	Magneſia	Kali	Chlorkalium	Phosphorſäure	Kohlenſäure	Kieſelſäure	Schwefelſäure
junge Rinde neuer grüner Schößlinge	54,98	7,85	47,70	1,06	5,23	3,64	3,75	37,92	0,70	—
das junge vorjährige Holz	48,45	1,05	32,58	3,70	13,34	9,67	14,58	24,16	1,97	—
Blattſtengel	84,04	13,87	18,04	2,53	24,93	21,40	12,32	16,78	0,87	3,13
junge Blätter vom 18. Mai	75,41	9,08	25,48	2,27	18,45	9,24	19,48	12,89	4,27	7,92
Blüthenſtengel vom 17. Mai	85,25	10,53	7,65	1,08	47,15	8,91	14,07	17,64	0,60	2,90
Kelch u. Fruchtknoten der Blüthen	83,16	6,65	9,54	4,57	45,59	3,88	12,94	22,17	1,31	—
die Staubfäden der Blüthen	83,60	6,56	10,81	2,43	44,80	4,58	15,33	21,47	0,58	—
die Blumenblätter	86,67	6,03	10,68	3,01	44,09	6,20	13,31	21,58	1,13	—
die jungen grünen Früchte v. 20. Juni	81,30	4,37	8,37	1,99	44,16	8,46	17,55	15,76	0,64	3,08
reife Kaſtanien von der grünen u. braunen Schale befreit	52,88	3,36	9,42	0,48	48,53	3,48	18,74	17,83	0,16	1,36
grüne Schale der Kaſtanienfrüchte	82,70	7,29	6,46	0,86	47,48	15,42	3,98	24,61	0,43	0,76
braune Schale der reifen Kaſtanienfrüchte	60,91	1,70	13,54	1,94	37,63	9,02	15,36	18,88	0,69	2,94

Unter den Schlußfolgerungen, welche der Verfasser aus diesen Untersuchungen zieht, möchten etwa folgende besonders hervorzuheben sein: An den Bäumen ist im Allgemeinen die Menge des kohlensauren Calciums in der Rinde und dem Holze besonders vorherrschend; sie wird in den jungen grünen Schößlingen geringer und verschwindet in den Früchten fast ganz, wogegen in den letzteren das kohlensaure Kalium eine weit größere Bedeutung gewinnt. — Die Phosphorsäure häuft sich in den Blüthenstengeln und besonders in den eigentlichen Kernen der Früchte in größter Menge an, während die Schwefelsäure und die Kieselsäure in den Blättern mehr hervortreten. — Stellt man für jede Asche die Menge der löslichen Bestandtheile den unlöslichen gegenüber, so zeigt sich unter beiden bei dem zwischen Holz und Rinde circulirenden Safte, desgleichen bei den Blättern ein Verhältniß wie 4 : 6, bei dem jungen neugebildeten Holze wie 3 : 7, bei den Blattstengeln wie 6 : 4, bei den Blüthenstengeln wie 2 : 9, bei den Kelchtheilen, Staubfäden und Blumenblättern wie 3 : 8, bei den unreifen jungen Früchten und den innern Kernen der reifen Früchte wie 2 : 7, bei der äußern grünen Schale wie 2 : 9. — Die Zusammensetzung der Asche der Rinde wird mit derjenigen der Holzasche völlig übereinstimmend, wenn man von den im Wasser unlöslichen Theilen der erstern 80 Proc. kohlensaures Calcium in Abzug bringt und die übrigen Mengen wiederum auf 100 berechnet. — Bei dem Uebergange des Pflanzensaftes aus dem jungen Holze in die neuen grünen Schößlinge theilen sich die Mineralkörper auf eine einfache Weise: die unlöslichen Theile der Holzasche nach Abzug von 30 Theilen kohlensauren Calciums auf 100 Theile berechnet, geben ganz genau die durch directe Analyse gefundene Zusammensetzung der betreffenden Theile in der Blattstengelasche. Die unlöslichen Theile der Asche der jungen Blätter sind von denjenigen der Blattstengelasche nur dadurch verschieden, daß von der letzteren 10 Proc. kohlensaures Calcium in Abzug zu bringen sind, um die Uebereinstimmung vollkommen zu machen. Die Kieselsäure zieht sich vorzugsweise nach den Blättern hin. Fügt man zu den auflöslichen Bestandtheilen der Holzasche 15 Proc. Chlorkalium und ebensoviel schwefelsaures Kalium hinzu, so erhält man die procentische Zusammensetzung der in Wasser auflöslichen Theile der Blattstengelasche, und zu den letztern wiederum 60 Proc. schwefelsaures Kalium hinzu addirt, die auflöslichen Bestandtheile der Blätterasche. — Die in Wasser unlöslichen Theile der Asche des Holzes und der Blüthenstengel werden übereinstimmend, wenn man aus der Asche des Holzes 50 Proc. kohlensaures Calcium in Abzug bringt und die übrig bleibenden 50 Proc. auf 100 Theile berechnet; die in Wasser auflöslichen werden ebenso durch Abzug der 15 Proc. Chlorkalium, welche bei der Blattstengelasche hinzugefügt werden mußten, sowie durch Hinzufügung von 25 Proc. phosphorsaurem Kalium und 15 Proc. schwefelsaurem Kalium mit den in der Holzasche gefundenen völlig in Uebereinstimmung gebracht. Die Blüthentheile zeigen im Ganzen nur geringe Abweichung von der Zusammensetzung der Blüthenstengel. Die Zusammensetzung der Asche der jungen grünen Früchte stimmt mit derjenigen der Blüthenstengel nahe

überein, nur daß die der Früchte etwas mehr phosphorsaures Kalium enthält. — Das mittlere Verhältniß in der Zusammensetzung der Asche des innern Kernes und der grünen Schale reifer Früchte stimmt mit der Blüthenstengelasche überein, wenn man zu den in Wasser unlöslichen Theilen der letztern 20 Proc. kohlensaures Calcium und zu den auflöslichen Stoffen 20 Proc. kohlensaures Kalium hinzufügt. Beide, sowohl das kohlensaure Calcium als das kohlensaure Kalium kommen einzig und allein der äußern grünen Schale zu Gute, während die ganze Menge des phosphorsauren Kaliums aus den Blüthenstengeln einzig und allein in die Kernsubstanz sich hineinzieht, und keine Spur davon in der äußern Schale der Früchte aufzufinden ist. — Vor allen andern Mineralstoffen hat das schwefelsaure Kalium das Bestreben, sich in den äußersten Theilen der Pflanze, namentlich in den Blättern, anzusammeln; und dies ist bereits im Frühjahr zur Zeit der Blüthe vollständig geschehen, indem zu dieser Zeit der Saft des Holzes und der Rinde keine Spur von Schwefelsäure enthält. — Aus der Vergleichung der Asche der einzelnen Theile des Kastanienbaumes und besonders der auf ganz verschiedenen Localitäten gewachsenen Früchte ergiebt sich, daß, wo irgend eine gegenseitige Vertretung der Basen bemerkt wird, diese nur den Kalk und die Magnesia und auch hier nur innerhalb sehr enger Grenzen betrifft, daß aber nirgends von irgend einer Vertretung dieser alkalischen Erden durch das Kali die Rede sein kann. Von den Alkalien ist das Kali in allen Theilen der Pflanze einzig und allein vorhanden und kaum eine Spur von Natron irgendwo nachzuweisen gewesen, obgleich der Natur der Localitäten nach eine bedeutende Menge von Chlornatrium und selbst wohl von kohlensaurem Natrium in dem Boden vorhanden sein mußte. — Die procentischen Aschenbestimmungen der einzelnen Theile des Roßkastanienbaumes beweisen, daß die Menge der mineralischen Bestandtheile in den obern grünen Schößlingen des Baumes gegen die im Holze enthaltenen bedeutend zunimmt. Setzt man zur Vergleichung der Aschenprocente die in dem Safte zwischen Holz und Rinde gefundenen 2,27 Proc. als Einheit, so erhält man für das Holz $^1/_2$, die Rinde $2^1/_2$, die Blattstengel 6, die Blätter 4, die Blüthenstengel 5, die Blüthentheile 3, die jungen grünen Früchte 2, die innern Kerne der reifen Früchte $1^1/_2$, die äußere Schale derselben $3^1/_4$.

Der relative Gehalt der verschiedenen Organe der Gramineen ergiebt sich zur Genüge aus der oben mitgetheilten Untersuchung von Arendt über die Haferpflanze. Ueber die Vertheilung der Aschenbestandtheile bei den Leguminosen giebt nachfolgende Untersuchung des Rothklees von Ulbricht Auskunft; besonders in die Augen fallend ist hier die Zunahme an Kali und Phosphorsäure von den Stengeln bis zu den Blüthen und Samen, sowie die Abnahme an Kalk und Magnesia in derselben Reihenfolge.

	Stengel	Blattstiele	Blätter	Blüthen	Samen
Kali	7,2	9,4	4,3	30,9	34,5
Natron	3,7	0	1,3	1,0	0,3
Kalk	40,9	50,0	70,4	28,7	6,2
Magnesia	33,1	20,6	12,2	10,6	13,5
Phosphorsäure . .	9,2	11,8	8,3	20,2	43,4
Schwefelsäure . . .	Spur	0	?	0,3	Spur
Chlor	2,3	3,3	0,4	3,0	1,3

§. 23. Der Einfluß des Bodens endlich auf die Menge und Beschaffenheit der unorganischen Bestandtheile in den Pflanzen ist ganz besonders geeignet, uns darüber Aufschluß zu geben, was von jenen Bestandtheilen wesentlich und was nur zufällig ist. Das Wesentliche wird sich in jeder Pflanze immer wieder finden, unter welchen Bodenverhältnissen sie auch cultivirt war. Bietet es ihr der Boden nicht oder nicht in hinreichender Menge, so wird sie entweder überhaupt nur kümmerlich oder wenigstens nicht in der besondern Richtung gedeihen, wie es der Zweck ihres Anbaues verlangt. In letzterer Beziehung ließe sich z. B. eine kräftige Blatt- und Stengelentwickelung denken, ohne daß die Blüthen- und Fruchtorgane die gehörige Ausbildung erlangen könnten, wie dies bei den schon wiederholt erwähnten Wasserculturen oft deutlich hervortritt. Als unwesentlich oder zufällig würden wir diejenigen Stoffe ansehen, welche, je nach den löslichen Bestandtheilen an dem Standorte der Pflanze, das eine Mal in der Asche vorgefunden werden, das andere Mal nicht. Es bezieht sich dies weit mehr auf die relative Menge der einzelnen gewöhnlichen Aschenbestandtheile, als auf Stoffe, welche dem Organismus der Pflanze ganz und gar fremd sind. Wir vermissen nur in den seltensten Fällen in einer Aschenanalyse einzelne Bestandtheile, welche sich in der Asche derselben Pflanze, wenn sie auf anderem Boden gewachsen ist, vorfinden. Es sind also die bekannten Stoffe, welche uns überall wieder begegnen. Gesellt sich zu ihnen ein ungewöhnlicher Bestandtheil, z. B. Kupfer, oder noch andere Metalle, außer Eisen und Mangan, so sind es immer nur äußerst geringe Mengen, welche wir in so fern zu beachten haben, als ihre ungewöhnliche Gegenwart in einem Organismus immerhin ein allgemeines Interesse in Anspruch nimmt. Dieses Interesse steigert sich noch mehr, wenn wir uns daran erinnern, daß jene Metalle, entsprechend ihrem Vorkommen in den Mineralwässern und im thierischen Blute, spurenweise stets angetroffen werden, wenn man größere Mengen von Asche der Untersuchung unterwirft.

Die bisherigen Untersuchungen haben es als Thatsache herausgestellt, daß jede Pflanze in Bezug auf gewisse lösliche Stoffe, welche ihr der Boden zur Aufsaugung darbietet, sich sehr unabhängig zu erhalten weiß, indem sie je nach ihrem individuellen Bedürfnisse einzelne dieser Stoffe mit besonderer Begierde an sich reißt, andere dagegen von sich

stößt. Diese Selbstständigkeit ist aber keine unbeschränkte, denn für manche Stoffe bietet die Zusammensetzung der Asche ein mehr oder weniger treues Abbild der relativen Menge, in welcher sich dieselben unter den löslichen Bodenbestandtheilen befinden.

Daß die Pflanze den löslichen Bestandtheilen des Bodens gegenüber eine gewisse Selbstständigkeit behauptet, darf uns im Allgemeinen nicht wundern; denn die Wurzelendigungen verhalten sich mit ihren äußersten das Geschäft der Aufsaugung verrichtenden Zellen gegen die löslichen Stoffe in ihrer Umgebung nicht anders, als die Zellen eines jeden Organes der Pflanze zu dem Saftinhalte der benachbarten Zellen. Gleichwie also die einzelnen Organe an einer und derselben Pflanze in der Beschaffenheit der in ihnen enthaltenen mineralischen Bestandtheile einen bestimmten Typus, und mit einander verglichen eine große Verschiedenheit zeigen, so kann uns auch eine ähnliche Verschiedenheit zwischen den unorganischen Bestandtheilen des Bodens und der in demselben wurzelnden Pflanze nicht unerwartet sein. Dieser Vergleich findet seinen bezeichnendsten Ausdruck in der Parallele zwischen der Asche eines Schmarotzergewächses und den unorganischen Bestandtheilen der Pflanze, auf welcher jenes wuchs. Fresenius und Will analysirten, von diesem Gesichtspunkte ausgehend, die Asche eines Apfelbaumastes und vergleichungsweise die Asche einer auf diesem Aste als Schmarotzer aufsitzenden Mistel-Pflanze (Viscum album).

100 Theile der Asche nach Abzug der Kohlensäure enthalten:

	Kali	Natron	Kalk	Magnesia	Eisenoxyd	Phosphorsäure	Schwefelsäure	Kieselsäure	Chlor
Ast des Apfelbaumes .	19,24	0,70	63,60	7,45	1,66	4,90	0,93	1,31	0,27
Mistel . . .	40,90	0,63	22,46	11,10	1,12	20,17	1,66	1,87	0,72

Bei der Vergleichung der beiden Aschen fällt sogleich der bedeutende Kali- und Phosphorsäuregehalt der Mistelasche auf. In der Asche des Mistels finden wir das Doppelte an Kali und das Vierfache an Phosphorsäure. Der Mistel scheint hiernach auf dem Baume (in Bezug auf die unorganischen Bestandtheile) die Funktion der Frucht zu verrichten, sofern er, wie letztere, dem Safte des Baumes hauptsächlich die phosphorsauren Salze entzieht. Hierin ist gewiß die Schädlichkeit dieses Schmarotzers, seine den Ertrag der Bäume vernichtende Kraft zu suchen.

§. 24. In Bezug auf die Verschiedenheit der Asche einer und derselben Pflanze von verschiedenem Boden liegen verschiedene Arbeiten vor, die theilweise einen sehr großen Unterschied in der Zusammensetzung erkennen lassen. Eine Untersuchung der Asche von Ajuga reptans auf Kalkboden und auf Thonboden (von Röthe ausgeführt) ergab folgende Resultate:

	auf Kalkboden	auf Thonboden
Kali	37,312	36,388
Chlorkalium	5,043	—
Natron	—	4,807
Chlornatrium	2,661	2,781
Kalk	23,734	15,699
Magnesia	10,702	5,433
Eisenoxyd	2,702	1,695
Manganoxyduloxyd	Spur	2,289
Phosphorsäure	5,460	5,512
Schwefelsäure	3,629	3,687
Kieselsäure	8,606	21,713

Aschenprocente fanden sich in der bei 100° getrockneten Substanz auf Kalkboden 10,375, auf Thonboden 9,546.

Folgende Untersuchungen von Malaguti und Durocher über verschiedenen Familien angehörende Pflanzen lassen ebenfalls einen Einfluß der Bodenzusammensetzung nicht verkennen.

Name der Pflanze	auf Kalkboden				auf Thonboden			
	Kali	Natron	Kalk	Schwefelsäure	Kali	Natron	Kalk	Schwefelsäure
Brassica oleracea	—	—	27,98	3,56	—	—	13,62	4,63
" Napus	12,34	5,56	43,60	4,20	25,42	3,00	19,48	7,19
Trifolium pratense	9,60	4,80	43,32	3,05	27,20	1,60	29,72	3,86
" incarnatum	19,11	13,80	36,18	1,74	28,74	4,80	26,68	3,05
Scabiosa arvensis	—	—	28,60	2,65	—	—	17,16	3,70
Allium Porrum	40,23	2,26	22,61	—	42,44	2,00	11,41	—
Dactylis glomerata	—	—	6,24	—	—	—	4,62	—
Quercus pedunculata	11,60	2,18	70,14	—	19,83	Spur	54,00	—

Als Beitrag zur Erledigung der Frage nach der Abhängigkeit der Aschenbestandtheile der Pflanzen von der Bodenmischung mag schließlich noch eine ausführliche Untersuchung mitgetheilt werden, die von Schulze auf dem Eldenaer Versuchsfelde angestellt wurde.

Es wurden neben einander 5 kleine quadratische Felder hergerichtet, jedes 16 Quadratfuß groß, und eines von dem andern durch einen Zwischenraum von 2 Fuß Breite getrennt. Der Erde des ersten Beetes wurden 10 Pfd. kohlensaures Calcium, derjenigen des zweiten Beetes 10 Pfd. Gyps, der des dritten 10 Pfd. Knochenerde, der des vierten 10 Pfd. Buchenholzasche beigemischt, das fünfte Beet blieb ohne Beimischung. Die Mengung der genannten Stoffe mit der Erde geschah möglichst gleichförmig und bis zur Tiefe von 1 Fuß. Rechnen wir das Gewicht von 1 Kubikfuß Erde 100 Pfd., so wiegt die gesammte Erde eines jeden Beetes 1600 Pfd. und 100 Theile Erde des ersten Beetes

sind bereichert um 0,621 Theile kohlensaures Calcium, des zweiten Beetes um 0,621 Gyps, des dritten um 0,621 Knochenerde, des vierten um 0,621 Aschenbestandtheile des Buchenholzes. Alle 5 Beete wurden nur mit Sommerweizen und Bohnen besät, so daß beide Früchte immer abwechselnd in $^1/_2$ Fuß von einander entfernten Reihen zu stehen kamen. Vor der Herrichtung der Beete war eine Probe Erde zur Analyse entnommen. Diese beschränkte sich, dem Versuchszwecke entsprechend, auf den Wasser- und Salzsäureextract, d. h. die in Wasser resp. Salzsäure löslichen Bestandtheile der Erde. Das Resultat der Analyse, auf 10,000 Theile lufttrockner Erde berechnet, ergab Folgendes:

In 10,000 Theilen der Versuchserde waren enthalten 8,644 Gewichtstheile in Wasser löslicher Stoffe. Dieser Wasserextract enthielt 4,678 verbrennliche und 3,966 unorganische Substanz. In letzterer fanden sich:

1,065	Kieselsäure
0,034	Chlor
0,010	Schwefelsäure
0,172	Phosphorsäure
1,007	Kalk
0,076	Magnesia
0,345	Kali
0,450	Natron
0,807	Kohlensäure und Verlust
3,966.	

10,000 Theile Erde traten an wässrige Salzsäure 250,678 Gewichtstheile lösliche Substanz ab, bestehend aus:

89,923	Thonerde
109,001	Eisenoxyd
3,865	Manganoxyd
16,789	Kalk
9,915	Magnesia
15,734	Kali
1,980	Natron
0,854	Phosphorsäure
2,617	Kohlensäure
250,678.	

Diese Analyse bietet zu mehreren interessanten Vergleichungen Veranlassung dar. Es möge genügen, auf die relativen Mengen des Kalis und Natrons im Wasserextracte und Salzsäureextracte, sowie auf den verhältnißmäßig großen Phosphorsäuregehalt des Wasserextractes aufmerksam zu machen. — Nachdem die Weizen- und Bohnenpflanzen bis zur vollständigen Reife der Samen gelangt waren, wurden sie dicht über der Wurzel abgeschnitten, die Samen (bei den Bohnen zugleich die Pericarpien) abgesondert, das Stroh vom Staube möglichst gereinigt, und zur Analyse nur das Stroh solcher Pflanzenexemplare bestimmt, welche

vollständig ausgebildet waren. Die weitere Vorbereitung zur Analyse geschah hauptsächlich dadurch, daß jedesmal mehrere von den Samen getrennte Weizen- oder Bohnenpflanzen eines bestimmten Beetes fein zerschnitten und zerrieben wurden, damit dieses Gemenge das zur Analyse bestimmte mittlere Verhältniß aller Theile des Strohs repräsentire. Die Einäscherung geschah bei den Samen in der Muffel, beim Stroh durch vorheriges Verkohlen und Auskochen der Kohle mit destillirtem Wasser. In der nachstehenden Tabelle sind die Ergebnisse der Analysen zusammengestellt:

Name der Pflanze und des Pflanzentheils	Bezeichnung der Aschenbestandtheile	Bezeichnung der Abtheilungen des Versuchsfeldes				
		No. 1. kohlensaures Calcium	No. 2. Gyps	No. 3. Knochenkohle	No. 4. Buchenholz-Asche	No. 5. unbemischte Erde
1. Weizenkörner.	Aschenmenge von 100 Theilen der lufttrocknen Substanz	2,015	1,897	1,953	1,992	1,890
	Zusammensetzung der Asche in 100 Theilen derselben: Kieselsäure . . .	0,513	0,452	0,399	0,504	0,590
	Schwefelsäure . .	0,229	0,280	0,414	0,119	0,337
	Chlor	0,110	0,073	0,113	0,096	0,015
	Phosphorsäure . .	46,887	45,759	47,027	44,197	47,229
	Kali	33,015	34,118	34,102	36,289	32,711
	Natron	0,543	0,820	0,213	0,615	0,903
	Kalk	4,006	3,915	3,885	4,117	3,283
	Magnesia . . .	13,618	13,154	12,904	13,023	13,015
	Eisenoxyd . . .	0,399	0,501	0,447	0,299	0,557
	Kohlensäure . .	—	—	—	—	—
	Verlust	0,680	0,928	0,496	0,741	1,360
2. Weizenstroh.	Aschenmenge von 100 Theilen der lufttrocknen Substanz	4,328	3,917	4,118	4,830	3,675
	Zusammensetzung der Asche in 100 Theilen derselben: Kieselsäure . . .	35,348	40,500	41,258	44,105	48,127
	Schwefelsäure . .	3,580	3,481	3,113	3,475	2,907
	Chlor	0,976	1,005	1,569	1,600	1,150
	Phosphorsäure . .	5,643	3,161	5,156	5,201	3,105
	Kali	39,323	26,711	31,433	30,338	30,026
	Natron	1,154	1,004	1,927	0,597	0,315
	Kalk	2,618	12,810	3,511	3,052	2,715
	Magnesia . . .	1,705	1,840	1,440	2,013	1,924
	Eisenoxyd . . .	0,150	0,300	0,251	0,155	0,341
	Kohlensäure . .	9,400	9,014	9,229	8,913	8,714
	Verlust	0,046	0,174	1,113	0,551	0,376

Name der Pflanze und des Pflanzentheils	Bezeichnung der Aschenbestandtheile	Bezeichnung der Abtheilungen des Versuchsfeldes: No. 1. kohlensaures Calcium	No. 2. Gyps	No. 3. Knochenkohle	No. 4. Buchenholz-Asche	No. 5. unvermischte Erde
3. Bohnen (Samen).	Aschenmenge von 100 Theilen der lufttrocknen Substanz	3,015	2,956	3,096	2,875	3,101
	Zusammensetzung der Asche in 100 Theilen derselben: Kieselsäure	0,516	0,276	0,590	0,219	0,511
	Schwefelsäure	1,991	1,918	1,823	1,493	1,652
	Chlor	0,894	0,775	1,058	0,884	0,901
	Phosphorsäure	40,773	41,281	40,231	38,152	39,063
	Kali	43,073	42,212	45,940	46,763	45,516
	Natron	1,514	1,201	1,003	0,859	1,247
	Kalk	3,026	2,972	2,861	3,110	2,904
	Magnesia	6,823	7,834	5,332	7,015	6,793
	Eisenoxyd	0,881	0,737	0,332	0,533	0,512
	Kohlensäure	—	—	—	—	—
	Verlust	0,509	0,794	0,830	0,972	0,901
4. Pericarpien der Bohnen.	Aschenmenge von 100 Theilen der lufttrocknen Substanz	7,672	7,125	7,039	7,810	6,993
	Zusammensetzung der Asche in 100 Theilen derselben: Kieselsäure	0,309	0,250	0,538	0,447	0,337
	Schwefelsäure	1,775	1,943	1,339	1,989	1,256
	Chlor	1,013	1,323	1,501	1,602	0,913
	Phosphorsäure	3,588	3,549	3,715	3,665	3,770
	Kali	48,114	49,210	46,015	49,028	47,112
	Natron	1,027	2,486	1,991	0,814	2,330
	Kalk	12,115	7,601	8,776	8,324	8,927
	Magnesia	7,314	8,372	7,210	7,013	7,354
	Eisenoxyd	0,385	0,307	0,410	0,301	0,326
	Kohlensäure	23,480	24,715	28,505	26,822	27,675
	Verlust	1,030	0,244			
5. Bohnenstroh.	Aschenmenge von 100 Theilen der lufttrocknen Substanz	3,825	4,123	3,740	4,221	4,317
	Zusammensetzung der Asche in 100 Theilen derselben: Kieselsäure	4,872	4,373	6,134	2,090	6,368
	Schwefelsäure	4,799	5,812	4,023	7,280	3,725
	Chlor	3,253	2,719	3,316	9,115	2,119
	Phosphorsäure	5,515	5,304	5,927	7,224	7,314
	Kali	32,199	29,255	36,115	41,071	35,520
	Natron	2,300	1,373	1,736	3,139	2,135
	Kalk	19,737	23,207	16,214	8,728	19,237
	Magnesia	6,437	5,312	5,724	6,701	5,119
	Eisenoxyd	0,246	0,312	0,305	0,415	0,288
	Kohlensäure	19,662	21,409	18,923	13,011	16,747
	Verlust	0,980	0,924	1,583	1,226	1,428

Schulze knüpft an die Mittheilung dieser Analysen folgende Bemerkungen: „Ich muß es dem Leser überlassen, aus den vielen Zahlen der vorstehenden Analysen den Grad der Abhängigkeit jener beiden Culturgewächse in der Menge und Zusammensetzung ihrer Aschenbestandtheile von der Bodenmischung sich selbst zu ermessen, soweit die Untersuchungsreihe überhaupt als maßgebend für die vorgelegte Frage angesehen werden kann. Nur einige Punkte will ich hervorheben, welche mir besonders bemerkenswerth erscheinen. Was zunächst die Samen, sowohl beim Weizen wie bei den Bohnen betrifft, so glaube ich aus den mitgetheilten Analysen den Schluß ziehen zu dürfen, daß sich dieselben in der Zusammensetzung ihrer unorganischen Substanz von der Bodenmischung ganz unabhängig verhalten. Auf die Gesammtmenge der Asche ist der Boden höchstens in sofern von Einfluß, als er dazu beitragen kann, die verbrennlichen Bestandtheile der Samen zu vermehren oder zu vermindern: je mehliger, d. h. stärkereicher, ein Samenkorn ist, um so weniger Asche liefert es. Daher kommt es, daß bei verschiedenen Weizensorten die Menge der mineralischen Bestandtheile von 1,25 bis über 2 Proc. variirt. Die hohen Aschenprocente unseres Weizens scheinen mir mit der wenig mehligen Beschaffenheit desselben, wie sie häufig beim Sommerweizen vorkommt, im Zusammenhange zu stehen. Aehnlich wie beim Samen scheint auch bei den übrigen Theilen der Fruchtorgane die Bodenmischung von wenig bemerkbarem Einfluß auf die Zusammensetzung der Asche zu sein. Es spricht sich dies durch die Analysen der Asche von dem Pericarpium der Bohnen aus. Ob der einzige in diesen Analysen deutlich hervortretende Unterschied, nämlich die größere Menge von Kalk in dem Pericarpium der auf dem Kalkbeete gewachsenen Bohnen bloß zufällig (vielleicht auf einem Fehler der Analyse beruhend) oder charakteristisch für den Kalkboden ist, muß dahingestellt bleiben. Beim Stroh, also den Blatt- und Stengelorganen, sowohl des Weizens als der Bohnen, markirt sich der Einfluß des Bodens in einer durchaus unverkennbaren Weise, und zwar beim Bohnenstroh noch mehr als beim Weizenstroh. Ob aus dem letzteren Umstande der allgemeinere Schluß gezogen werden darf, daß die Weizenpflanze mit größerer Auswahl die löslichen Bodenbestandtheile sich aneignet als die Bohnenpflanze, wage ich nicht zu entscheiden. In den Weizenstrohaschen ist mir am meisten die große Kalkmenge des Strohs von dem Gypsbeete im Vergleich zu den übrigen, namentlich zu dem Stroh von dem Kalkbeete, aufgefallen. Es läßt sich daraus folgern, daß der Weizen aus einem Boden, welcher reich an kohlensaurem Kalke ist, nicht mehr Kalk als aus einem kalkarmen Boden entnimmt, während dagegen, wenn ihm der Kalk in Form von Gyps (wahrscheinlich ebenso jedes andern löslichen Kalksalzes) dargeboten wird, er ihn in größerer Menge aufnimmt. Merkwürdig ist dabei noch der andere Umstand, daß in der Asche des Weizenstrohs von dem Gypsbeete keine größere Quantität Schwefelsäure als in dem übrigen Weizenstroh gefunden wurde."

Charakteristik der organischen Substanzen.

§. 25. Nachdem wir nun so das Verhalten der unorganischen Stoffe in den Pflanzen kennen gelernt haben, wenden wir uns wieder unserer eigentlichen Aufgabe zu, die darin besteht, uns mit dem Wesen der organischen Verbindungen bekannt zu machen. Wir haben es hierbei nicht allein mit den in den Organismen vorhandenen organischen Stoffen zu thun, sondern auch mit allen denen, die sich wieder aus diesen auf künstlichem Wege darstellen lassen, und die die bei weitem größte Mehrzahl bilden.

Die organische Welt bedarf nur weniger Elemente, um aus ihnen die ihr eigenthümlichen Stoffe zu bilden, wir finden daher außer Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff nur noch Schwefel und Phosphor als häufiger vorkommende Bestandtheile der organischen Stoffe in lebenden Körpern. Auf künstlichem Wege aber hat man alle Elemente schon in organische Verbindungen eingeführt. Dabei ist besonders beachtenswerth, daß die Elemente, besonders die Metalle und Halogene, sehr häufig in organischen Verbindungen sich nicht mehr durch die gewöhnlich zu ihrer Erkennung dienenden Reagentien nachweisen lassen, sondern daß dies erst gelingt, nachdem die organische Substanz ganz zerstört ist. Die Zahl der Elemente in organischen Körpern ist verschieden; eine Menge Verbindungen bestehen nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff, andere enthalten dazu noch Sauerstoff oder außer diesem noch Stickstoff sowie andere von den genannten Elementen. Der Kohlenstoff darf natürlich nie fehlen, der Wasserstoff fehlt nur in wenigen Fällen.

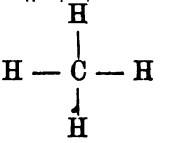
§. 26. Die organischen Stoffe haben mit den unorganischen Verbindungen das gemein, daß sie nach dem Gesetze der bestimmten Proportionen zusammengesetzt sind (Hauptkennzeichen einer chemischen Verbindung; Bd. I, pag. 4). Diesem Gesetze folgen sie auch in den Verbindungen, welche sie unter einander und mit unorganischen Körpern eingehen. Es läßt sich für sie also ebenso wie für unorganische Verbindungen eine Zusammensetzungsformel finden; wie diese aus den Ergebnissen der Analyse gefunden wird, werden wir weiter unten sehen. Wo das Verhältniß der Elementarbestandtheile ein solches ist, daß es dem Gesetze der bestimmten Proportionen nicht entspricht, da können wir überzeugt sein, keine reine oder einzelne bestimmte Verbindung vor uns zu haben. Ebenso wie eine gemengte Gebirgsart, z. B. der Granit, oder die atmosphärische Luft nur als Gemische verschiedener Verbindungen oder einfacher Körper bezeichnet werden können; so sind auch die Pflanzenextracte oder getrocknetes Blut, Fleisch, desgl. Milch, Harn ꝛc. keine gesonderten organischen Substanzen, sondern Gemenge von mehreren derselben unter einander und mit unorganischen Verbindungen, aus welchen Gemengen wir die einzelnen Gemengtheile zu isoliren haben.

Auch für die organischen Stoffe, ähnlich wie für die unorganischen,

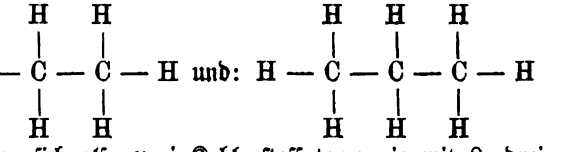
gewähren uns gewisse physikalische Merkmale einen in vielen Fällen genügenden Anhalt, um die Reinheit einer Verbindung zu beurtheilen: so namentlich bei denen, welche krystallisirbar sind, die Krystallisation, und bei den flüchtigen der constante Siedepunkt, bei andern wieder die Schmelz- und Erstarrungstemperatur. Umgekehrt ist es oft sehr schwer, bei einer amorphen Verbindung festzustellen, ob sie vollkommen rein oder ein Gemisch mehrerer organischer Substanzen von ähnlichen Eigenschaften sei. Der constante Siedepunkt, den die flüchtigen Verbindungen zeigen, giebt uns sogar ein Mittel, mehrere mit einander gemischte Körper durch sogenannte fractionirte Destillation von einander zu trennen und so rein darzustellen.

Die Eigenschaft der organischen Stoffe, brennbar zu sein, geht aus ihrer Zusammensetzung hervor. Der Sauerstoff in diesen Verbindungen ist nämlich nie in der Menge vorhanden, um sowohl mit dem vorhandenen Kohlenstoff Kohlensäure, als mit dem Wasserstoff Wasser zu bilden. Mit dieser Zusammensetzung hängt auch die Verkohlung zusammen, welche die organischen Körper erleiden, wenn sie, besonders beim Abschluß der Luft, erhitzt werden (vgl. weiter unten).

§. 27. Das Charakterisirende für alle organischen Verbindungen ist, wie bereits oben bemerkt, der Kohlenstoff, und zwar so vorwiegend, daß man mit Recht die organische Chemie als die Chemie der Kohlenstoffverbindungen bezeichnet. Suchen wir nun nach der Eigenschaft des Kohlenstoffs, durch welche er wie kein anderes Element befähigt wird, eine so große Anzahl von Verbindungen einzugehen, so finden wir außer seiner Vierwerthigkeit noch das Vermögen der einzelnen Kohlenstoffatome, sich mit je einer oder mehreren Werthigkeiten an einander zu ketten. Während wir für die Verbindung eines Kohlenstoffatoms mit den zur Sättigung erforderlichen 4 Wasserstoffatomen das Bild



haben (Bd. I, pag. 14), finden wir für einen Kohlenwasserstoff, in dem 2 oder 3 Kohlenstoffatome durch je eine Werthigkeit an einander gebunden sind, die beiden Bilder:



Es können sich also zwei Kohlenstoffatome nie mit 8, drei nie mit 12 Wasserstoffatomen verbinden, sondern 2 höchstens mit 6, 3 mit 8, 4 mit 10 u. s. w. Allgemein finden wir die höchste Werthigkeit, die einer Gruppe von mehreren Kohlenstoffatomen zukommt, wenn wir die Anzahl der letzteren mit x bezeichnen, ausgedrückt durch $2x + 2$, so daß z. B. 10 Kohlenstoffatome sich nie mit mehr als 22 Atomen

Wasserstoff oder irgend eines andern einwerthigen Elementes verbinden können. Die Werthigkeit einer Kohlenstoffgruppe kann aber geringer werden, wenn die Kohlenstoffatome sich mit je zwei oder drei Werthigkeiten (Affinitäten) unter einander verbinden, z. B.:

$$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>\!C = C\!<\!\!\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \quad \text{und} \quad H - C \equiv C - H.$$

Verbindungen, in denen nun alle Affinitäten der mit einander verbundenen Kohlenstoffatome durch andere Elemente gesättigt sind, heißen gesättigte Verbindungen, sind dagegen noch freie Affinitäten vorhanden, so nennt man sie ungesättigte Verbindungen oder Radikale, die man je nach der Anzahl der freien Affinitäten als ein-, zwei- u. s. w. werthig bezeichnet. Wir finden die Werthigkeit eines solchen Radikals, indem wir von den Affinitäten der Kohlenstoffatome die Summe der Affinitäten der übrigen darin befindlichen Atome subtrahiren. So ist z. B. die Gruppe CH_3 einwerthig, CO zweiwerthig, C_2H_2 vierwerthig u. s. w. Derartige ungesättigte Verbindungen scheinen aber, mit Ausnahme des Kohlenoxyds (CO), nicht im freien Zustande vorkommen zu können, sondern es scheinen die Kohlenstoffatome bei den isolirten Verbindungen durch mehr als eine Affinität mit einander verbunden zu sein, was für viele Kohlenwasserstoffe (Benzol u. s. w.) als ausgemachte Sache gilt.

§. 28. Sehr häufig begegnen uns zwei oder mehrere organische Verbindungen, welche bei gleicher chemischer Zusammensetzung in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften verschieden sind. Derartige Körper werden im Allgemeinen isomere genannt. Sie werden wieder unterschieden als metamere oder isomere im engern Sinne und als polymere. Metamere Körper sind Verbindungen von gleicher sowohl absoluter als relativer Zahl der einzelnen Atome. Daß derartige Verbindungen verschiedene Eigenschaften haben können, läßt sich leicht durch die Annahme erklären, daß die dieselben zusammensetzenden Atome oder Atomgruppen in verschiedener Weise angeordnet sind. So haben wir z. B. für das cyansaure Ammonium die Formel $CN - O - NH_4$, für den ihm isomeren Harnstoff dagegen die Formel $CO\!<\!\!\begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}$. Letztere beiden Verbindungen bieten uns zu gleicher Zeit ein Beispiel von der Leichtigkeit, mit welcher sich zuweilen eine Verbindung in die metamere umwandeln läßt, denn wird die Lösung des cyansauren Ammoniums verdampft, so scheiden sich aus derselben nur Krystalle von Harnstoff ab.

Bei den polymeren Verbindungen ist nur die relative Zahl der Atome (also die procentische Zusammensetzung) dieselbe, die absolute Anzahl der Atome dagegen ist verschieden, und damit auch das Molekulargewicht. Die empirischen Formeln für isomere Körper sind entweder Vielfache von einander oder sie lassen sich wenigstens auf eine und dieselbe einfachste Verhältnißformel zurückführen. Vielfache der einfachsten Verhältnißformel CH_2O sind z. B. $C_2H_4O_2$ (Essigsäure), $C_3H_6O_3$ (Milchsäure) und $C_6H_{12}O_6$ (Traubenzucker); ebenso sind Vielfache von

CH_2 die Kohlenwasserstoffe Aethylen = C_2H_4, Propylen = C_3H_6, Butylen = C_4H_8, Amylen = C_5H_{10}, Hexylen = C_6H_{12} ꝛc. Auch hier ist zu bemerken, daß sich viele Verbindungen leicht in polymere verwandeln lassen. Auf welche Weise die Formeln für polymere Verbindungen festgestellt werden, werden wir später sehen.

Manche isomere Verbindungen haben gleiches Molekulargewicht und zeigen fast ganz dieselben chemischen Eigenschaften, unterscheiden sich aber durch gewisse physikalische Eigenschaften, wie z. B. durch ihre Krystallform und ihr Verhalten zum polarisirten Lichtstrahl. Man bezeichnet ein solches Verhalten als physikalische Isomerie. Als Beispiel mögen die Weinsäuren dienen, von denen die eine (Rechtsweinsäure) den polarisirten Lichtstrahl nach rechts, die andere (Linksweinsäure) nach links ablenkt. Werden die Lösungen beider mit einander vermischt, so krystallisirt die isomere aber optisch unwirksame Traubensäure heraus. Außerdem unterscheiden sich diese drei Säuren durch ihre Krystallform von einander.

§. 29. Gegenüber der Erscheinung, daß Körper von gleicher Zusammensetzung verschiedene Eigenschaften zeigen, finden wir viele organische Verbindungen, welche bei verschiedener Zusammensetzung, wenn auch nicht dieselben, so doch sehr ähnliche Eigenschaften haben. Diese Aehnlichkeit tritt bei allen den Körpern am auffallendsten hervor, welche in ihrem Zusammensetzungstypus eine gewisse Analogie zeigen, so daß sich für ganze Reihen derselben allgemeine Formeln aufstellen lassen. Derartige Verbindungen werden als homologe bezeichnet und bilden die sogenannten homologen Reihen. Die homologen Körper geben, mit denselben Reagentien behandelt, wieder homologe Verbindungen, so daß sich aus einer homologen Reihe eine andere herleiten läßt. Die einzelnen Glieder einer solchen Reihe sind meistens um CH_2 oder ein Multiplum davon in ihrer Zusammensetzung verschieden. Man ordnet die Glieder einer solchen Reihe nach aufsteigendem Kohlenstoffgehalte. So haben wir z. B. eine Reihe von Verbindungen, die in ihrem Verhalten große Aehnlichkeit mit dem Weingeist zeigen und für die wir die allgemeine Formel $C_nH_{2n+2}O$ aufstellen können. Die ersten Glieder dieser Reihe sind:

CH_4O Methylalkohol, Holzgeist
C_2H_6O Aethylalkohol, Weingeist
C_3H_8O Propylalkohol
$C_4H_{10}O$ Butylalkohol
$C_5H_{12}O$ Amylalkohol, Fuselöl
u. s. w.

Durch Einwirkung von Sauerstoff werden diesen Alkoholen 2 Atome Wasserstoff entzogen und sie gehen in die entsprechenden Aldehyde über, deren allgemeine Formel ist $C_nH_{2n}O$, so daß wir die Reihe erhalten:

CH_2O Methylaldehyd
C_2H_4O Acetylaldehyd
C_3H_6O Propylaldehyd
C_4H_8O Butylaldehyd
$C_5H_{10}O$ Amylaldehyd
u. s. w.

Durch Aufnahme von 1 Atom Sauerstoff gehen diese Aldehyde in Säuren über von der allgemeinen Formel $C_n H_{2n} O_2$:

$C H_2 O_2$ Ameisensäure
$C_2 H_4 O_2$ Essigsäure
$C_3 H_6 O_2$ Propionsäure
$C_4 H_8 O_2$ Buttersäure
$C_5 H_{10} O_2$ Baldriansäure
u. s. w.

Auch durch die Einwirkung anderer Agentien, wie Chlorwasserstoff u. s. w., entstehen aus den Alkoholen Verbindungen, die wieder homologe Reihen unter sich bilden. Als besonders charakteristisch für die Glieder derselben homologen Reihe verdient hier noch bemerkt zu werden, daß, wie überhaupt bei organischen Verbindungen der Siedepunkt oder Schmelzpunkt um so höher ist, je größer der Kohlenstoffgehalt ist, für flüssige Körper der Siedepunkt, für bei gewöhnlicher Temperatur feste der Schmelzpunkt regelmäßig steigt, so daß sehr häufig die Siedepunkts- oder Schmelzpunktsdifferenzen zwischen je zwei auf einander folgenden Gliedern einer Reihe gleich sind; diese Differenz beträgt z. B. für die genannten Alkohole sowie für die ihnen entsprechenden Säuren für einen Mehrgehalt von je einem CH_2 19—20°. Isomere Körper jedoch machen hiervon meistens eine Ausnahme.

§. 30. Durch Einflüsse der verschiedensten Art können die organischen Verbindungen Zersetzungen erleiden, welche selbst wieder höchst mannigfaltig sein können. Die Zahl der so entstehenden Produkte, welche noch den Charakter organischer Verbindungen tragen, ist eine außerordentlich große. So wenig nun auch, vermöge des speciellen agronomischen Zweckes, welcher uns in der organischen Chemie vorschwebt, für uns eine Veranlassung vorliegt, allen diesen künstlich erzeugten, oder aus Gährungs-, Fäulniß- und Verwesungsprocessen hervorgegangenen organischen Substanzen ein specielles Studium zu widmen, so dürfen wir doch auch nicht verkennen, wie wesentlich die Einsicht in den gesammten chemischen Charakter und namentlich die Constitution der organischen Verbindungen gefördert wird durch die Kenntniß ihrer verschiedenartigen Zersetzungsprodukte; und außerdem giebt es gewisse Reihen von Zersetzungsvorgängen, welche theils mit den der landwirthschaftlichen Thätigkeit unterworfenen Grundbedingungen des gesammten organischen Lebens in einem nahen Zusammenhange stehen, theils Gegenstand der landwirthschaftlich-technischen Industrie sind. In ersterer Beziehung erinnern wir u. a. an den Mist und alle Veränderungen, welche mit demselben je nach den auf ihn einwirkenden Bedingungen vorgehen, desgleichen an den Moder und die anderen humosen Gemische, überhaupt organischen Reste, welche im Boden vorhanden sind, oder als Verbesserungsmittel für diesen in Anwendung kommen. Von den landwirthschaftlich-technischen Gewerben bieten uns die Branntweinbrennerei, Bierbrauerei, Essigfabrikation, selbst das Rösten des Flachses und die Bereitung der Käse, Beispiele von Zersetzungen organischer Körper, wodurch neue organische Verbindungen hervorgebracht werden.

In der Hitze erleiden alle organischen Körper Zersetzungen. Ist dabei die nöthige Menge von Sauerstoff zugegen, so sind die Zersetzungsprodukte Kohlensäure, Wasser, Ammoniak oder überhaupt unorganische Verbindungen. Werden die Körper dagegen bei Luftabschluß der Hitze ausgesetzt, so entstehen außer Kohlensäure und Wasser eine Menge neuer organischer Verbindungen, welche in der Hitze constanter sind als die ursprünglichen. Derartige Körper werden als Produkte der trocknen Destillation bezeichnet. Verbindungen, welche sich ohne Zersetzung verflüchtigen lassen, erleiden Zersetzungen, wenn man ihre Dämpfe durch glühende Röhren leitet; hierbei wird sehr häufig Kohlenstoff abgeschieden, so daß also kohlenstoffärmere Verbindungen entstehen, welche selbst wieder verschieden sind je nach dem angewandten Hitzegrade. Im Allgemeinen sind die auf diese Weise erhaltenen Zersetzungsprodukte von stickstofffreien Körpern sauer (häufig bildet sich Essigsäure dabei), von stickstoffhaltigen Körpern alkalisch durch gebildetes Ammoniak oder andere Basen. Besonders zahlreich und wichtig sind die bei der trocknen Destillation des Holzes und der Steinkohlen entstehenden Produkte, von denen später ausführlich die Rede sein wird.

§. 31. Viele organische Stoffe sind auch ohne Mitwirkung von Hitze Veränderungen und Zersetzungen unterworfen, die mit den oben genannten eine gewisse Aehnlichkeit haben, sofern auch hier zusammengesetztere Verbindungen in einfachere zerfallen. Diese Zersetzungen werden als Fäulniß und Verwesung bezeichnet. Beide Vorgänge haben das mit einander gemein, daß sie nicht, wie man wohl früher annahm, freiwillig erfolgen, sondern wahrscheinlich stets durch Keime mikroskopischer Organismen eingeleitet werden, denen sie dann zur Entwickelung ein günstiges Medium bieten, so daß diese kleinen Wesen sich in außerordentlicher Menge bilden und durch ihre Lebensthätigkeit wieder Anlaß zu immer weiterer Zersetzung geben. Dabei ist die Temperatur von gewissem Einflusse, am günstigsten ist eine solche von 20 bis 30°; unter 0° und über 100° finden diese Zersetzungen nicht statt. Außerdem können sie durch die verschiedenartigsten Körper, welche der Entwickelung der Organismen ungünstig sind, verhindert, oder wenn sie bereits eingetreten waren, wieder aufgehoben werden. (Derartige fäulnißwidrige oder antiseptische Mittel sind u. a. Arsenik, Quecksilbersalze, Gerbsäure, Carbolsäure u. s. w.) Wenn sich auch der Unterschied zwischen Fäulniß und Verwesung nicht genau präcisiren läßt, so kann man doch im Allgemeinen sagen, Fäulniß finde ohne hinreichenden Zutritt von atmosphärischem Sauerstoff statt, während die Verwesung als eine mehr oder weniger vollständige Oxydation angesehen werden muß. Demzufolge sind auch die Produkte beider verschieden; die Fäulniß liefert Produkte, welche durchaus organischer Natur sind, wogegen als Endprodukte der Verwesung Kohlensäure, Wasser, Ammoniak u. s. w., überhaupt nur unorganische Verbindungen auftreten.

Nicht alle organischen Stoffe unterliegen in gleich hohem Grade derartigen Zersetzungen; während bei einzelnen die Fäulniß sehr schnell eintritt, sind andere derselben überhaupt nicht fähig. Zu den besonders

fäulnißfähigen Stoffen gehören die durch Stickstoff- und Schwefelgehalt ausgezeichneten Eiweißsubstanzen oder Proteïnstoffe der Thiere und Pflanzen; im Allgemeinen kann man annehmen, daß Organismen um so eher faulen, je mehr sie von diesen Stoffen enthalten.

Eine besondere Art der Fäulniß, die hier nur kurz berührt werden soll, da von derselben später ausführlicher die Rede sein wird, ist die **Gährung**. Mit diesem Ausdrucke bezeichnet man das Zerfallen gewisser Verbindungen in andere unter dem Einflusse ganz bestimmter Organismen, der **Gährungserreger** oder **Fermente**. Als bekanntestes Beispiel ist zu nennen das Zerfallen des Traubenzuckers in Alkohol und Kohlensäure unter dem Einflusse des Hefepilzes.

§. 32. Auch durch Einwirkung unorganischer einfacher oder zusammengesetzter Körper können organische Verbindungen zu den verschiedenartigsten Zersetzungen und Umsetzungen veranlaßt werden, die theils durch die Art der Einwirkung, theils durch andere dabei mitwirkende Ursachen bedingt werden. Unter den Elementen sind hier besonders Sauerstoff, Wasserstoff, Chlor und Brom zu nennen.

Während die Einwirkung des freien Sauerstoffs auf organische Körper bei gewöhnlicher Temperatur nur schwach ist, wirkt er im Momente des Freiwerdens weit energischer ein, ebenso bei Gegenwart gewisser anderer Stoffe, sogenannter Sauerstoffüberträger wie Platinschwamm ꝛc. Dabei tritt der Sauerstoff entweder selbst in die Verbindung ein, oder es wird ein Theil des in dieser enthaltenen Wasserstoffs zu Wasser oxydirt. So entsteht aus dem Alkohol durch Einwirkung von Sauerstoff zuerst Aldehyd und Wasser, indem ein Sauerstoffatom zwei Wasserstoffatome fortnimmt: $\underset{\text{Alkohol}}{C_2H_6O} + O = \underset{\text{Aldehyd}}{C_2H_4O} + H_2O$.

Bei weiterer Einwirkung von Sauerstoff tritt ein Atom an Aldehyd und giebt damit Essigsäure: $C_2H_4O + O = C_2H_4O_2$. Bei Mitwirkung erhöhter Temperatur wirkt der Sauerstoff, wie schon oben bemerkt, vollständig oxydirend auf organische Körper, so daß als Endprodukte der Zersetzung unorganische Verbindungen auftreten.

Wasserstoff wirkt ebenfalls besonders im status nascendi auf organische Verbindungen ein. Er tritt entweder direct in die Verbindung ein oder er nimmt Sauerstoff, Chlor, Brom u. s. w. aus derselben heraus, wobei er häufig die Stelle dieser Elemente in der Verbindung einnimmt.

Die Einwirkung von Chlor und Brom auf organische Körper ist meistens eine sehr energische und kann ebenfalls eine doppelte sein. Mit ungesättigten Verbindungen verbinden sie sich direct, so daß gesättigte Verbindungen entstehen. Aehnlich ist es mit gesättigten Verbindungen, in denen die Kohlenstoffatome durch mehr als eine Affinität mit einander verbunden sind; diese nehmen so viele Chlor- oder Bromatome auf, daß in dem Produkte nur noch eine einfache Bindung der Kohlenstoffatome statt hat. So z. B. nimmt das Acetylen $C_2H_4 = \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix}$ zwei Atome

Chlor oder Brom auf, und wird zu $\begin{matrix} CH_2\,Cl \\ | \\ CH_2\,Cl \end{matrix} = C_2\,H_4\,Cl_2$; oder $\begin{matrix} CH_2\,Br \\ | \\ CH_2\,Br \end{matrix}$

Wird dagegen eine gesättigte Verbindung der Einwirkung von Chlor oder Brom ausgesetzt, so findet eine sogenannte **Substitution** statt, welche darin besteht, daß an Stelle von austretenden Wasserstoffatomen ebenso viele Chlor- oder Bromatome treten. Der freiwerdende Wasserstoff verbindet sich dabei meistens mit Chlor oder Brom zu der entsprechenden Wasserstoffsäure. So giebt z. B. die Essigsäure mit Chlor behandelt Chloressigsäure und Salzsäure:

$$C_2\,H_4\,O_2 + 2\,Cl = C_2\,H_3\,Cl\,O_2 + HCl$$

Essigsäure. Chloressigsäure.

In ähnlicher Weise bilden sich **Substitutionsprodukte** bei der Einwirkung von Salpetersäure, Schwefelsäure und Ammoniak auf organische Verbindungen. Die durch Behandlung mit Salpetersäure, oder besser einem Gemische von Salpetersäure und Schwefelsäure, erhaltenen **Nitroverbindungen** enthalten an Stelle eines oder mehrerer Wasserstoffatome eine ebenso große Anzahl von Molekülen Untersalpetersäure, NO_2. So giebt z. B. das Benzol (Benzin) mit Salpetersäure behandelt Nitrobenzol und Wasser:

$$C_6\,H_6 + NO_2\,.\,OH = C_6\,H_5\,NO_2 + H_2\,O$$

Benzol. Nitrobenzol.

Viele Nitroverbindungen sind sehr leicht zu Zersetzungen geneigt und können dazu durch mechanische Einwirkungen, wie Druck, Schlag u. s. w., veranlaßt werden; die Zersetzung geschieht dann schnell und mit großer Heftigkeit. Besonders bekannt ist die leichte Explodirbarkeit der Schießbaumwolle (Nitrocellulose) und des Nitroglycerins.

Werden organische Körper mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, so kann diese in zweierlei Weise einwirken. Häufig entzieht die Schwefelsäure den betreffenden Körpern das Wasser oder die Elemente des Wassers, so daß sie entweder ganz verkohlen, wie z. B. das Holz, oder in kohlenstoffreichere Verbindungen übergeführt werden. Die zweite Art der Einwirkung besteht darin, daß je ein austretendes Wasserstoffatom durch je ein Molekül $SO_2\,.\,OH$ ersetzt wird. Diese letzteren Produkte werden als **Sulfoverbindungen**, oder, da sie den Charakter von Säuren haben, als **Sulfosäuren** bezeichnet.

Das Ammoniak wirkt besonders substituirend auf Verbindungen, welche Chlor, Brom oder Jod enthalten. Diese Elemente werden ausgetrieben und durch die einwerthige Gruppe NH_2 ersetzt. Die so entstehenden Verbindungen werden **Amide** genannt. Dieselben bilden sich auch bei der Einwirkung von Wasserstoff im status nascendi auf Nitroverbindungen, wobei die in diesen enthaltene Gruppe NO_2 in NH_2 verwandelt wird. Wir werden später Gelegenheit haben, mehrere dieser Verbindungen kennen zu lernen, von denen einzelne eine große praktische Bedeutung erlangt haben.

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Physikalische Eigenschaften der organischen Stoffe.

§. 33. Ebenso wie bei den unorganischen Verbindungen, so haben wir auch in der organischen Chemie bei allen einzelnen Stoffen neben ihren chemischen Eigenschaften ihr gesammtes physikalisches Verhalten zu berücksichtigen. Das Studium desselben hat eine höhere wissenschaftliche Bedeutung gewonnen, seitdem man den innigen Zusammenhang zwischen der chemischen Zusammensetzung und Gruppirung der Moleküle einerseits und den wichtigsten physikalischen Eigenschaften der organischen Verbindungen andererseits erkannte.

Die meisten organischen Stoffe sind fest und lassen sich selbst bei höherer Temperatur nicht ohne Zersetzung verflüchtigen. Es gilt dies namentlich von denjenigen, welche einem lebenden Organismus angehören. Die festen organischen Bestandtheile desselben befinden sich, so lange sie an den Lebensfunctionen Antheil haben, entweder im Wasser aufgelöst, oder von demselben mehr oder weniger aufgequellt und aufgeweicht. Nur gering ist die Zahl der bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen, aber in der Wärme nicht flüchtigen organischen Körper. Dahin gehören z. B. die fetten Oele. Flüssig und unzersetzt verdampfbar sind u. a. die ätherischen Oele, desgleichen einige organische Säuren und mehrere Alkaloïde. Die meisten dieser Verbindungen verrathen ihre Gegenwart in einem lebenden Thier- oder Pflanzenkörper durch die ihnen eigenthümlich zukommenden Gerüche. Unter den künstlich hergestellten organischen Stoffen, sowie unter denen, die aus der Zersetzung pflanzlicher oder thierischer Stoffe hervorgehen, finden wir dagegen eine große Zahl solcher, welche ohne Zersetzung flüchtig sind.

Die festen organischen Stoffe sind theils krystallisirbar, theils amorph. Einige können beiderlei Zustände annehmen. Die amorphe Modification zeichnet sich dann durch einen niederern Schmelzpunkt vor der krystallinischen aus. Diejenigen Gestaltungen im lebenden Körper, welche man als organisirte zu bezeichnen pflegt, sind nicht krystallinisch. Man findet zwar häufig in Pflanzenzellen und selbst in einzelnen thierischen Organen Krystalle, dieselben sind aber nur als Ablagerungen anzusehen, welchen keine unmittelbare Bedeutung für die Lebensfunctionen beigemessen werden darf.

Viele organische Stoffe, welche bei gewöhnlicher Temperatur fest sind, schmelzen bei erhöhter Temperatur. Häufig findet dabei keine chemische Veränderung statt, so daß nach dem Erkalten die Verbindung in genau derselben Beschaffenheit erstarrt, welche ihr vorher eigenthümlich war. Noch häufiger ist aber der Fall, daß der Körper die zu seinem Schmelzen erforderliche Erwärmung nicht verträgt, ohne sich ganz oder theilweise zu zersetzen. Ganz besonders gilt dies von dem durch die Hitze bewirkten Uebergange aus dem festen oder flüssigen in den gasförmigen Zustand. Es liefert daher die trockene Destillation organischer Stoffe eine sehr große Mannigfaltigkeit von Zersetzungsprodukten.

Zwischen der chemischen Zusammensetzung und dem Siedepunkte resp. Schmelzpunkte organischer Verbindungen findet ein gewisser Zusammenhang statt, indem beide sich im Allgemeinen mit der Zunahme an Kohlenstoff erhöhen. Diese Erhöhung ist, wie schon §. 27 bemerkt, bei manchen homologen Reihen eine sehr regelmäßige. Während der Siedepunkt mit der Zahl der Kohlenstoffatome steigt, wird er durch Wasserstoff erniedrigt.

§. 34. Das specifische Gewicht der festen und flüssigen organischen Stoffe ist im Allgemeinen nur gering und beträgt durchschnittlich 1,5; es vermindert sich aber bei manchen Verbindungen bis unter 1, oder vermehrt sich über 1,75. Sauerstoffatome erhöhen, Wasserstoffatome erniedrigen es. Die wasserstoffreichen und sauerstoffarmen Fette z. B., desgleichen die ätherischen Oele schwimmen auf dem Wasser, während Weinsteinsäure und andere sauerstoffreiche Verbindungen dem angegebenen Maximum sich nähern. Es ist hier natürlich das wirkliche, nicht das scheinbare specifische Gewicht gemeint, vermöge welches letzteren z. B. trocknes Holz leichter erscheint als Wasser.

In engem Zusammenhange mit dem specifischen Gewichte der Körper steht ihr Molekularvolumen, welches (wie schon Bd. I. pag. 10 bemerkt) zur Bestimmung des Molekulargewichtes dient. Wie die Bestimmung des letzteren aus der Dampfdichte zur Feststellung der Formel für polymere Verbindungen benutzt wird, werden wir weiter unten zu erörtern haben. Näher auf diese für die Theorie so außerordentlich bedeutungsvoll gewordenen Verhältnisse einzugehen, müssen wir uns hier versagen, da derartige Erörterungen über den Zweck dieses Buches hinausgehen würden.

§. 35. Verhalten der organischen Stoffe zum Licht. Obschon sich in der organischen Schöpfung im Großen und Ganzen ebenso wie bei einzelnen lebendigen Individuen bestimmte Färbungen zeigen, so sind es doch verhältnißmäßig nur wenig organische Stoffe, von welchen diese Färbung bedingt ist; außerdem sind dieselben meistens nur in sehr geringer Menge vorhanden. Die meisten organischen Verbindungen sind farblos.

Das Lichtbrechungsvermögen, welches namentlich bei krystallisirten und noch mehr bei flüssigen organischen Verbindungen vergleichende Untersuchungen leicht gestattet, steht mit den sonstigen physikalischen Eigenschaften und mit der chemischen Zusammensetzung in einem nahen Zusammenhange. Erstere betreffend, so entspricht unter sonst gleichen Umständen dem größeren specifischen Gewichte und der größeren Consistenz in der Regel auch ein größeres Lichtbrechungsvermögen. Dasselbe wird bei den Verbindungen, welche nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen, durch das Ueberwiegen des ersteren vergrößert, und bei sauerstoffhaltigen Verbindungen durch den Sauerstoff vermindert. Schon Newton schloß aus dem starken Lichtbrechungsvermögen des Diamanten auf dessen Brennbarkeit. Bei isomeren Verbindungen ist das Brechungsvermögen nahezu gleich, bei polymeren Körpern ist es annähernd dem Molekulargewichte proportional.

Von besonderem Interesse ist bei einzelnen organischen Substanzen und bei ganzen Reihen derselben ihr Verhalten zum polarisirten Lichte. Aehnlich wie an senkrecht auf die Axe geschliffenen Quarzplatten hat man an verschiedenen flüssigen organischen Verbindungen und wässrigen Lösungen fester organischer Stoffe beobachtet, daß polarisirtes Licht, welches durch jene Flüssigkeiten hindurchgeht, die Polarisationsebene rechts oder links ablenkt. Um dies zu verstehen, ist es nöthig, daß wir uns den Begriff der Lichtpolarisation vergegenwärtigen. Lichtstrahlen, welche von einer polirten (nicht metallischen) Oberfläche unter einem bestimmten Winkel, z. B. von geschwärztem Glase unter einem Winkel von 35° 25′ reflectirt, oder durch eine parallel mit der Achse geschnittene Turmalinplatte hindurchgegangen sind, verhalten sich in vielen Beziehungen anders, als gewöhnliche Lichtstrahlen: man nennt sie polarisirt. Dieses abweichende Verhalten erklärt sich nach der Undulationstheorie, welche die Fortpflanzung des Lichtes als auf wellenförmigen Schwingungen eines hypothetischen unwägbaren Stoffes, des Aethers, beruhend annimmt, dadurch, daß der polarisirte Lichtstrahl aus Aether-Schwingungen besteht, welche nur in einer bestimmten Ebene stattfinden, während die Undulationen des gewöhnlichen Lichtstrahls in allen möglichen gegen seine Richtung senkrechten Ebenen erfolgen. Ist die Polarisation durch Reflexion eines Lichtstrahls von einer Ebene bewirkt, so entspricht die Schwingungsebene, d. h. die Ebene, in welcher die Undulation der reflectirten Lichtwellen vor sich geht, ihrer Neigung nach dem Ausfallswinkel und durchschneidet die durch den ein- und ausfallenden Strahl bezeichnete Polarisationsebene unter einem rechten Winkel. Die Schwingungen selbst gehen vor sich parallel der Linie, in welcher die reflectirende Ebene von der Schwingungsebene durchschnitten wird. Ein durch Reflexion polarisirter Lichtstrahl, welcher auf eine zweite, der ersten parallel gestellte Glasplatte fällt, wird von dieser ganz so wie ein gewöhnlicher Lichtstrahl zurückgeworfen. Dreht man nun aber den zweiten Spiegel um einen rechten Winkel gegen seine vorherige Stellung, jedoch so, daß der vom ersten Spiegel kommende Strahl als Drehungsaxe dient, und also auf den zweiten Spiegel bei dessen fortgesetzter Drehung immer unter einem Winkel von 30° 25′ auffällt, so wird der Strahl gar nicht reflectirt, und bei der allmäligen Drehung des Spiegels aus der ursprünglichen Lage in die andere bemerkt man eine allmälige Verdunkelung des von ihm zurückgeworfenen Strahls, bis dieser ganz verschwunden ist. Setzt man die Drehung über 90° hinaus fort, so kommt der Strahl wieder zum Vorschein, und beträgt sie 180°, so hat der zum zweiten Male reflectirte Strahl dieselbe Intensität, wie bei der ursprünglichen Lage der beiden Spiegel. Ein nicht polarisirter, also z. B. von einer polirten Metallfläche zurückgeworfener Strahl würde bei diesen verschiedenen Stellungen der Spiegel keine Aenderung in seiner Intensität erleiden. Läßt man den polarisirten Lichtstrahl, welcher von dem einen Spiegel auf den anderen reflectirt ist, durch ein dünnes Blättchen von Gyps oder einem anderen das Licht doppelt brechenden Krystalle hindurchgehen, so zeigen sich eigenthümliche Farbenerscheinungen; das gefärbte Licht wird schwächer

oder verschwindet ganz, je nachdem der zweite Spiegel in dem vorher bezeichneten Sinne gedreht wird. Nimmt man statt des Gypsblättchens eine senkrecht gegen die Axe geschnittene Quarzplatte, so erscheint das vom zweiten Spiegel zurückgeworfene Licht mit einer bestimmten Farbe, und bei der Drehung des Spiegels ändert sich die Farbe, ohne daß völlige Helligkeit oder Dunkelheit einträte. Nur dann, wenn man einfarbiges, z. B. gelbes oder rothes Licht auf den ersten Spiegel fallen läßt, oder wenn man den vom zweiten Spiegel reflectirten Strahl durch ein gefärbtes Glas ansieht, wird das Licht bei einer bestimmten Stellung des zweiten Spiegels zum ersten ganz verschwinden, also das Gesichtsfeld dunkel erscheinen. Stellt man die Spiegel so gegen einander, daß ohne dazwischen gebrachte Quarzplatte das Gesichtsfeld verdunkelt ist, so verschwindet beim Einschieben der Quarzplatte die Dunkelheit und tritt erst wieder ein, nachdem der zweite Spiegel um eine gewisse Anzahl Grade nach rechts oder (je nach dem besonderen Structurverhältnisse des Quarzes) nach links gedreht worden ist. Der Drehungswinkel beträgt für gelbes Licht 23°, für rothes 19°, für violettes 41°, wenn die Quarzplatte 1 Millimeter dick ist. Man kann dies auch so ausdrücken: daß die Polarisationsebene durch eine Quarzplatte von einer bestimmten Dicke um eine für jede Farbe bestimmte Anzahl Grade nach rechts oder links abgeleitet wird. Diese Circularpolarisation (mit welchem Namen man diese Erscheinungen belegt) hat man nun auch bei mehreren organischen Körpern, und zwar sowohl Flüssigkeiten als in Wasser aufgelösten organischen Verbindungen, beobachtet. Da nicht selten Stoffe, welche einander chemisch sehr nahe stehen, z. B. Terpentinöl und Citronenöl oder Auflösungen von Fruchtzucker und Traubenzucker, sich in Bezug auf die Circularpolarisation ganz entgegengesetzt verhalten, indem die eine Flüssigkeit die Polarisationsebene links, die andere rechts dreht, oder bei der einen Substanz der Drehungswinkel größer ist als bei der andern (wenn wir z. B. Auflösungen von Dextrin und Rohrzucker mit einander vergleichen), so ist dieses Verhalten ein ganz vorzügliches Hülfsmittel zur Unterscheidung solcher Stoffe von einander oder zur quantitativen Bestimmung ihrer vorhandenen Menge geworden. Man bedient sich dabei hauptsächlich solcher Polarisationsapparate, wo nicht Spiegel, sondern Kalkspathprismen (Nicol'sche Prismen) angebracht sind, welche vermöge der besonderen Art ihrer Schleifung das durch sie hindurchgehende Licht ähnlich modificiren, wie es durch die Polarisationsspiegel geschieht. Die zu prüfende Flüssigkeit wird in einen an seinen beiden Enden durch eben geschliffene Glasplatten verschlossenen Cylinder gegossen. Durch die Länge des Cylinders ist die Dicke der Flüssigkeitssäule bestimmt, durch welche man hindurchsieht. Dieselbe beträgt bei dem Mitscherlich'schen Apparate 20 Centimeter, bei dem jetzt hauptsächlich benutzten Apparate von Soleil, verbessert von Ventzke (daher Ventzke-Soleil'scher Apparat genannt) nur 10 Centimeter. Beide Apparate, auf deren Construction hier nicht näher eingegangen werden kann, unterscheiden sich besonders dadurch, daß, während bei dem von Mitscherlich die Größe der Drehung der Polarisationsebene gemessen wird, beim Soleil'schen Saccharimeter

(so genannt wegen seiner hauptsächlichsten Anwendung zum Bestimmen des Zuckers in Lösungen) die Dicke einer senkrecht zur Axe geschliffenen Quarzplatte ermittelt wird, deren Circularpolarisation gleich ist derjenigen, welche die zu prüfende Zuckerlösung hervorbringt.

Schließlich ist noch zu erwähnen, daß die Lösungen einiger organischer Stoffe, besonders solcher, welche zu den Farbstoffen gehören, wenn dieselben in einem geeigneten Gefäße vor den Spalt des Spectralapparates gebracht werden, im Spectrum charakteristische dunkle Streifen erzeugen, deren Entstehung unter Umständen zur Nachweisung der betreffenden Körper dienen kann. So lassen sich z. B. auf diesem Wege noch ganz geringe Mengen von Blut nachweisen.

§. 36. Die schon im gewöhnlichen Leben gewürdigte Abhängigkeit der ganzen organischen Schöpfung vom Lichte wird noch bestimmter von der Wissenschaft anerkannt, indem diese nachgewiesen hat, daß viele lebendige Vorgänge und namentlich diejenigen, welche gewissermaßen als Grundlage für alle organischen Stoffbildungen dienen, durch das Licht angeregt und normirt werden. Es wird sich später Gelegenheit finden, auf diese Bedeutung des Lichtes zurückzukommen, wir können uns hier darauf beschränken, einiger durch den Lebensproceß oder gewisse mit ihm in nahem Zusammenhange stehende chemische Vorgänge bewirkter Lichtentwickelungen zu erwähnen.

Sowohl bei Pflanzen wie bei Thieren finden eigenthümliche Lichtentwickelungen statt, welche von den eigentlichen Lebensverrichtungen abhängig sind. Unter den Thieren sind es nur die niederen Klassen, von den Insekten bis zu den Infusorien herunter, wo jenes Phänomen hauptsächlich beobachtet wird. Es scheint ebenso von dem Willen und der Lebensenergie des Thieres, wie von Oxydationsvorgängen abhängig zu sein, welche der Willkür des Thieres theils unterworfen sind, theils durch äußere Bedingungen angeregt oder gehemmt werden können; letzteres namentlich durch zugeführtes oder entzogenes Sauerstoffgas. Das Leuchten des Meeres ist auch hierher zu rechnen, sofern es durch allerlei theils größere, theils mikroskopisch kleine Thiere bedingt wird. Ueber die chemische Natur der Substanzen, von welchen die Phosphorescenz bei leuchtenden Thieren ausgeht, wissen wir bis jetzt noch so gut wie nichts, und ist also auch gar kein Grund vorhanden, Phosphor oder Verbindungen desselben als das eigentliche Agens bei jenen Erscheinungen anzusehen.

An lebenden Pflanzen hat man sowohl ein auf alle Theile derselben sich ausdehnendes, länger andauerndes als ein nur auf die Blüthe beschränktes und kurz vorübergehendes blitzartiges Leuchten beobachtet. Letzteres, an das Hindurchströmen von Elektricität durch den luftleeren Raum erinnernd, beobachtete Schulze an Calendula officinalis, deren Blüthen an mehreren Abenden hintereinander nach vorausgegangenen heißen Sommertagen jene Erscheinung ganz unzweideutig darboten. Durch anhaltende Phosphorescenz ausgezeichnet ist u. a. die Rhizomorpha subterranea, ein in Bergwerksgruben wachsender Pilz, welcher besonders an seinen jüngeren Theilen, und wenn sein Standort mehr feucht und warm ist, leuchtet. In reinem Sauerstoff ist unter sonst gleichen Bedingungen

die Lichtentwickelung lebhafter als in gewöhnlicher Luft, während sie umgekehrt im luftleeren Raume ganz aufhört, so daß also ein wirklicher Oxydationsproceß dabei mitzuwirken scheint.

Das die Fäulniß organischer Körper begleitende oder ihr vorausgehende Leuchten bietet zwei verschiedene Reihen von Erscheinungen oder vielmehr bedingenden Ursachen dar: die eine wird am besten repräsentirt durch das allgemein bekannte Phosphoresciren des weißfaulen Holzes verschiedener Bäume. Feuchtigkeit, ein gewisser Wärmegrad und Luftzutritt wirken hierbei als günstige Bedingungen und gestatten die Vermuthung, daß eine mit Oxydation verbundene Verwesung das eigentliche Agens der Lichtentwickelung sei. Die andere, den Selbstentmischungsproceß organischer Körper begleitende Reihe von Phosphorescenz-Erscheinungen hat mit eigentlichen Oxydationsvorgängen nichts gemein, sondern scheint ohne Mitwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs vor sich zu gehen. Nach allen darüber bekannt gewordenen Beobachtungen ist die Vermuthung gerechtfertigt, daß jede Vibrionen-Gährung oder -Fäulniß in ihrem höchsten Entwickelungsstadium von einem phosphorischen Leuchten begleitet sein könne. Man kann sich willkürlich zu jeder Zeit das Phänomen dadurch verschaffen, daß man hartgekochte Eier, nachdem die Schale zerklopft, aber nicht entfernt ist, in eine mäßig concentrirte Auflösung von Kochsalz legt, so daß sie von der Salzlösung nicht ganz bedeckt werden. Man wird bei Sonnenwärme nach 2—3 Tagen, bei geringerer Temperatur nach längerer Zeit, den nicht vom Salzwasser bedeckten Theil der Eier, auch wohl die ganze Flüssigkeit, namentlich wenn sie bewegt wird, im Dunkeln leuchten sehen. In der Zeit, wo das Leuchten am stärksten stattfand, bemerkte Schulze, dem dieser Versuch nie fehl schlug, die größte Zahl von Vibrionen in dem Salzwasser und auf der Oberfläche der Eier. Mit dem Eintritte der durch Geruch nach Schwefelwasserstoff sich kundgebenden eigentlichen Fäulniß des Eiweißes hörte das Leuchten auf.

Die organische Elementar-Analyse.

§. 37. Von dem Studium der chemischen Natur und physiologischen Beziehung der einzelnen organischen Stoffe ist die Kenntniß der Hülfsmittel, durch welche man ihre elementare Zusammensetzung und die absolute Zahl der einzelnen Atome erfahren hat, unzertrennlich. Es scheint daher angemessen, wenigstens die Principien, worauf jene Untersuchungs-Methoden beruhen, hier kurz auseinander zu setzen.

Da zu den wesentlichsten Bedingungen für die Kenntniß chemischer Verbindungen die Ermittelung ihrer Zusammensetzung gehört und da ferner Kohlenstoff und Wasserstoff die den chemischen Charakter der organischen Verbindungen am meisten bezeichnenden Bestandtheile derselben sind, so sind die Bemühungen der Analytiker hauptsächlich darauf gerichtet gewesen, Methoden zur genauen quantitativen Bestimmung dieser beiden Elemente zu finden, und man kann mit Recht behaupten, daß die er-

reichte Genauigkeit der analytischen Methoden das wesentlichste Förderungsmittel der organischen Chemie ist. Außer der Bestimmung dieser beiden Elemente ist bei der organischen Analyse auch noch diejenige des Stickstoffs, des Schwefels, Phosphors und der Halogene, wo diese vorkommen, auszuführen.

Bei künstlich hergestellten organischen Verbindungen schreitet man in der Regel gleich zur quantitativen Bestimmung, da man die in denselben enthaltenen Elemente kennt. Ist dies jedoch nicht der Fall, so muß der Ermittelung des Mengenverhältnisses eine qualitative Analyse voraufgehen. Zur Ermittelung des Kohlenstoffs glüht man die Substanz mit Kupferoxyd, welches den Kohlenstoff zu Kohlensäure oxydirt, deren Gegenwart am besten durch die in Kalkwasser hervorgebrachte Trübung erkannt wird. Aehnlich dem Kohlenstoff wird der Wasserstoff durch Kupferoxyd zu Wasser oxydirt, welches sich, wenn man die gut getrocknete Substanz mit Kupferoxyd in einem Glasrohre glüht, in den kälteren Theilen des Rohres absetzt. Zur Nachweisung des Stickstoffs glüht man die Substanz mit Natronkalk, wobei sich Ammoniak entwickelt (s. weiter unten), erkennbar an den weißen Nebeln, welche sich bilden, wenn man in die sich entwickelnden Dämpfe einen mit Salzsäure angefeuchteten Glasstab hält. Schmilzt man die zu untersuchende Substanz mit einem Gemenge von Salpeter und kohlensaurem Kalium zusammen bis aller Kohlenstoff verbrannt ist, so finden sich in der Schmelze Schwefelsäure resp. Phosphorsäure, wenn Schwefel oder Phosphor zugegen waren. Die Halogene lassen sich häufig nicht in der wässrigen Lösung der Substanz nachweisen. Dann glüht man dieselben am besten mit reinem Aetzkalk, löst in Salpetersäure und fügt eine Lösung von salpetersaurem Silber hinzu; ein weißer oder gelblicher käsiger Niederschlag zeigt die Gegenwart von Chlor, Jod oder Brom an, die dann auf gewöhnlichem Wege von einander unterschieden werden. Andere Elemente finden sich in der beim Verbrennen nachbleibenden Asche. Eine Methode zur directen Nachweisung des Sauerstoffs giebt es bis jetzt nicht.

Nachdem nun so die Anwesenheit der einzelnen Elemente in der zu untersuchenden Substanz festgestellt ist, schreitet man zur quantitativen Bestimmung derselben. Den Kohlenstoff und Wasserstoff findet man dadurch, daß man eine sorgfältig getrocknete und abgewogene Menge der Substanz vollständig verbrennt und die Verbrennungsprodukte in geeigneten Apparaten, welche ihre Isolirung und Abwägung gestatten, auffängt. Das Verbrennungsprodukt des Kohlenstoffs ist Kohlensäure, dasjenige des Wasserstoffs Wasser. Da man deren Zusammensetzung genau kennt, so kann man aus den gefundenen Mengen derselben den Kohlenstoff und Wasserstoff der organischen Substanz leicht berechnen. In 100 Theilen Kohlensäure sind 27,273 Kohlenstoff, in 100 Theilen Wasser 11,111 Wasserstoff enthalten. Die Verbrennung geschieht in einem etwa 2 Fuß langen und $^1/_3$ bis $^1/_2$ Zoll weiten Rohre von schwer schmelzbarem Glase. In diesem Rohre befindet sich an einem Ende die zu analysirende Substanz entweder mit Kupferoxyd innig gemengt oder in einem kleinen Schiffchen von Porzellan oder Platin (Flüssigkeiten schmilzt

man in kleine Glaskügelchen ein); der andere Theil des Rohres ist mit reinem Kupferoxyd gefüllt. Dasjenige Ende des Rohres, in dessen Nähe sich die Substanz befindet, steht mit einem Gasometer in Verbindung, aus dem ein ganz trocknes und kohlensäurefreies Gemisch von Sauerstoff und atmosphärischer Luft in langsamem Strome durch das Rohr geleitet werden kann. Das andere Ende ist durch einen durchbohrten Kork mit Glasrohr in freier, aber nach außen hin luftdicht abgeschlossener Communication mit einem vor Beginn des Versuches genau gewogenen, entweder geraden oder Uförmigen Rohre, worin sich entwässertes Chlorcalcium befindet. An dieses Rohr schließt sich in freier, aber mittelst eines Kautschukrohres nach außen hin luftdicht abgesperrter Communication ein aus etwa 5 durch enge Röhren mit einander verbundenen Kugeln bestehender gläserner Apparat an, welcher mit Kalilauge zum Theil gefüllt und gleichfalls genau abgewogen ist. Bevor die Substanz in das Glasrohr gebracht wird, muß das in demselben befindliche Kupferoxyd durch Ausglühen vollständig entwässert sein. Die Verbrennungsoperation beginnt damit, daß man das dem Chlorcalciumrohre zugekehrte Ende des Verbrennungsrohres, worin sich das reine Kupferoxyd befindet, durch darunter gelegte glühende Kohlen, oder am besten in einem zu diesem Zwecke construirten Gasofen bis zum Glühen erhitzt. Dieses Glühen setzt man allmälig nach dem andern Ende des Verbrennungsrohres hin fort, in dem sich die zu analysirende Substanz befindet, deren vollständigere Verbrennung durch aus dem Gasometer eingeleitetes Sauerstoffgas befördert wird. Das hierbei gebildete Wasser verdichtet sich und wird vollständig absorbirt in dem Chlorcalciumrohre, während die Kohlensäure durch das Chlorcalcium unabsorbirt hindurch zur Kalilauge gelangt, von welcher sie, wenn die Gasentwickelung nicht zu rasch geschieht, zurückgehalten und gebunden wird. Durch die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres erfährt man also die Menge des durch die Verbrennung des Wasserstoffs neugebildeten Wassers, durch die Gewichtsvermehrung des Kaliapparates die der Kohlensäure. Neben allen übrigen Bedingungen, welche zur Erreichung eines richtigen Resultates erfüllt werden müssen, ist es vor allen Dingen nöthig, dafür zu sorgen, daß die der Verbrennungsoperation zu unterwerfende Substanz vollkommen rein und namentlich gehörig ausgetrocknet sei. Hat man aus dem durch die Verbrennung neu gebildeten Wasser und der Kohlensäure die Wasserstoff- und Kohlenstoffmenge erfahren, so muß die Summe von beiden dem Gewichte der verbrannten Substanz entsprechen, sofern diese nur aus Wasserstoff und Kohlenstoff zusammengesetzt war. Enthielt sie außerdem noch Sauerstoff, so wird dieser durch den Verlust gefunden: er wird nämlich genau soviel betragen, wie das Gewicht, welches man bekommt, wenn man die Summe des gefundenen Kohlenstoffs und Wasserstoffs von dem Gesammtgewichte der organischen Substanz abzieht. Wir wollen beispielsweise annehmen, es liege uns die Analyse des Rohrzuckers vor: 0,650 Grm. des bei 110° C. getrockneten Zuckers lieferten durch Verbrennung mit Kupferoxyd 0,3762 Grm. Wasser, entsprechend 0,0418 Wasserstoff und 1,0036 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0,2737 Kohlen-

stoff. Die Summe des Kohlenstoffs und Wasserstoffs beträgt also 0,3155 Grm. Es bleibt demnach für den Sauerstoff übrig 0,3345 Grm., da der Zucker keine Bestandtheile weiter enthält als Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Nach Procenten berechnet sich aus jenen Zahlen die elementare Zusammensetzung des Zuckers zu

42,108 Kohlenstoff
6,431 Wasserstoff
51,461 Sauerstoff

100,000.

§. 38. Die Bestimmung des Stickstoffgehaltes geschieht auf zweifache Weise, und zwar stets mit einer besondern Menge der zu analysirenden Substanz. Bei der einen Methode kommt auch eine Verbrennungsoperation mittelst Kupferoxyd und metallischem Kupfer in Anwendung, welche so geleitet ist, daß der Stickstoff vollständig Gasgestalt annimmt, und in dieser Form wird dann sein Volumen gemessen. Dazu ist es nöthig, daß vor Beginn des eigentlichen Versuchs alle in dem Verbrennungsrohre und in den damit in Verbindung stehenden Apparaten enthalten gewesene Luft durch Kohlensäure verdrängt war und nach beendigter Verbrennung noch Kohlensäure durch den Apparat hindurch nach dem Gasrecipienten hingetrieben werde, in welchem letzteren sich, da die Kohlensäure durch Kalilauge absorbirt wird, das reine Stickstoffgas ansammelt. Durch eine einfache Rechnung findet man, welchen Raum das gemessene Stickstoffquantum bei 0° und dem mittleren Barometerstande einnehmen würde, und berechnet daraus das Gewicht auf Grund der für diese Verhältnisse bekannten Zahlen: 1000 Cubikcentimeter Stickstoff wiegen nämlich bei 0° und 760 Millimeter Barometerstand 1,25456 Gramm.

Die andere Methode nimmt unsere Beachtung um so mehr in Anspruch, als ihre Ausführung nicht nur einen geringeren Grad von Gewandtheit in derartigen chemischen Operationen erfordert, sondern namentlich auch weil sie sich zur Untersuchung landwirthschaftlich wichtiger Gegenstände, als Ackererden, Düngerarten, Culturgewächse, besser eignet als die zuerst erwähnte. Sie beruht auf dem Umstande, daß, wenn brennbare stickstoffhaltige Verbindungen mit Kali- oder Natronhydrat zusammen geglüht werden, der sämmtliche Stickstoff der Substanz die Gestalt von Ammoniak annimmt, während gleichzeitig keine andern Produkte entstehen, welche der quantitativen Bestimmung des so entstandenen Ammoniaks hinderlich wären. Zum Verständniß des Processes ist es nöthig, noch Folgendes zu bemerken: Werden organische Substanzen mit den Hydroxyden der Alkalimetalle geglüht, so oxydirt der Sauerstoff der letzteren den Kohlenstoff der ersteren zu Kohlensäure, während der Wasserstoff der Hydroxyde frei wird. Enthält die Verbindung zugleich Stickstoff, so verbindet sich dieser mit so viel Wasserstoff in dessen Freiwerdungs-Momente, als nöthig ist, um Ammoniak zu bilden, welches letztere dann zugleich mit dem überschüssigen Wasserstoff entweicht. Ist nicht die genügende Menge Alkali vorhanden, so verbindet sich ein Theil des Stick-

stoffs mit dem Kohlenstoff zu Cyan. Es muß daher stets für einen Ueberschuß an Kali- oder Natronhydrat gesorgt und darauf Bedacht genommen werden, daß die organischen Stoffe in der Hitze dampfförmige Zersetzungsprodukte liefern, welche nicht unverbrannt entweichen dürfen, weshalb der Proceß auch wie bei der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung in einem gläsernen Verbrennungsrohre vorgenommen wird, in welchem jene Dämpfe Gelegenheit haben, ehe sie entweichen, über eine hinreichende Menge Alkalihydrats, welches in dem vorderen Theile des Verbrennungsrohres glühend erhalten wird, hinwegzugehen und damit in gehörig innige Berührung zu kommen. Je vollständiger dieser Bedingung entsprochen wird, um so geringer ist die Menge von brenzlichen Dämpfen, welche das entweichende Wasserstoff- und Ammoniakgas begleiten und sich in der mit dem Verbrennungsrohre verbundenen Vorlage verdichten. Diese Vorlage besteht aus einem ähnlichen Kugelapparate, wie er zur Absorption der Kohlensäure bei der Kohlenstoffbestimmung dient. Er ist mit wässriger Salzsäure gefüllt, welche letztere, wenn die Dämpfe nicht zu stürmisch hindurchgehen, alles Ammoniak zurückhält: es bildet sich also eine Auflösung von Salmiak (Chlorammonium) neben überschüssig bleibender Salzsäure. Anstatt reinen Kali- oder Natronhydrats bedient man sich aus verschiedenen praktischen Gründen stets eines Gemisches von Natronhydrat mit Aetzkalk, des sogenannten Natronkalks, zur Füllung des an einem Ende in eine zugeschmolzene Spitze auslaufenden Verbrennungsrohres. Letzteres wird an seinem hinteren Ende mit reinem Natronkalk gefüllt, darauf schüttet man die innig mit Natronkalk gemischte fein zerriebene Substanz und füllt dann das Rohr mit reinem Natronkalk vollends an. Nach beendigter Verbrennung wird der Inhalt der Vorlage in eine Porzellanschale gespült, mit überschüssigem Platinchlorid versetzt und zur Trockne eingedampft, bis das Wasser und die überschüssige Salzsäure verflüchtigt sind. In dem so gewonnenen Rückstande ist der Salmiak an Platinchlorid gebunden als sogenannter Platinsalmiak ($PtCl_4 + 2NH_4Cl$) und das überschüssige Platinchlorid enthalten. Der Platinsalmiak ist in absolutem Alkohol, besonders wenn derselbe zugleich Aether enthält, unlöslich, das Platinchlorid dagegen löslich. Man behandelt daher jenen Rückstand mit einem Gemisch von Alkohol und Aether, spült das Ganze auf ein vorher bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter, wäscht dasselbe nebst seinem Inhalte mit dem Alkoholgemische aus, bis alles Platinchlorid entfernt ist, und erfährt dann dadurch, daß man das Filter mit dem Platinsalmiak bei 100° trocknet und abwägt, das Gewicht des letzteren durch Abzug des Filtergewichtes. 100 Theile Platinsalmiak enthalten 6,28 Theile Stickstoff. Durch Glühen wird der Platinsalmiak zerstört, so daß reines metallisches Platin übrig bleibt, von welchem 100 Gewichtstheile 14,25 Stickstoff entsprechen. Schneller noch ermittelt man die Menge des durch die Verbrennung gebildeten Ammoniaks auf maßanalytischem Wege.

Handelt es sich nicht nur um die Bestimmung der Stickstoffmenge in einer organischen Verbindung oder in einem Gemische, sondern soll auch der procentische Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff

ermittelt werden, so werden die beiden ersteren durch eine besondere Verbrennung mit Kupferoxyd gefunden, der Sauerstoff aus dem Verluste berechnet; letzteres natürlich nur, wenn keine sonstigen Elementarbestandtheile vorhanden sind. Die Gegenwart solcher macht entweder eine besondere quantitative Nachweisung derselben nöthig, oder man muß auf die Feststellung der in der organischen Substanz enthaltenen Sauerstoffmenge ganz verzichten.

§. 39. Die Bestimmung der Halogene (Chlor, Jod, Brom) erfordert meistens eine vollständige Zerstörung der organischen Substanz, bevor dieselben mit salpetersaurem Silber gefällt werden können. Man wendet zwei verschiedene Methoden an. Die erste besteht darin, daß man die betreffende Substanz bis zur vollständigen Zerstörung in einem Verbrennungsrohre mit reinem gebrannten Kalk glüht, den Rückstand in verdünnter Salpetersäure löst und mit salpetersaurem Silber fällt. Da die Menge der Flüssigkeit hierbei eine sehr große ist, wendet man vortheilhafter die andere Methode an, welche sich auf die Zerstörbarkeit der organischen Substanzen durch starke Salpetersäure bei erhöhter Temperatur gründet. Man bringt zu dem Zwecke die in kleinen leicht zerbrechlichen Glaskügelchen eingeschlossene Substanz in ein weiteres starkwandiges Rohr, welches eine hinreichende Menge Salpetersäure (am besten rauchende) und salpetersaures Silber enthält, schmilzt das Rohr so zu, daß das eine Ende ein dickwandiges Capillarrohr bildet und erhitzt nun in einem eisernen Rohre, das sich in einem Kasten von starkem Eisenblech befindet, längere Zeit auf 180—200°. Da hierbei leicht das Rohr explodiren kann, so muß der Kasten so gestellt sein, daß die etwa herausfliegenden Trümmer auf eine nahe Wand treffen. Nach dem Abkühlen wird der Inhalt des Glasrohres mit Wasser verdünnt und das nicht gelöste auf einem Filter gesammelt und gewogen.

Der etwa in einer Verbindung enthaltene Schwefel wird bei der zuletzt beschriebenen Operation häufig schon zu Schwefelsäure oxydirt, die sich dann in dem Filtrate findet und mit Chlorbaryumlösung gefällt werden kann. Soll der Schwefel direct bestimmt werden, so schmilzt man die zu untersuchende Substanz bis zur vollständigen Zerstörung mit einem Gemische von Salpeter und kohlensaurem Alkali und bestimmt in der Schmelze auf gewöhnliche Weise die gebildete Schwefelsäure. In derselben Weise verfährt man bei der Bestimmung des Phosphors, Arsens und der Metalle, von denen die beiden ersteren sich als Säuren, die letzteren als Oxyde oder salpetersaure Salze in der Schmelze finden.

§. 40. Feststellung der Formel für organische Verbindungen. Durch die Elementaranalyse erfahren wir nur die procentische Zusammensetzung einer Verbindung, und es handelt sich nun darum, die derselben zukommende Formel zu finden. Eine solche, welche die relative Zahl der einzelnen Atome ausdrückt, wird leicht gefunden, wenn wir die erhaltenen Zahlen durch die Atomgewichte der betreffenden Elemente dividiren. So ergiebt uns z. B. die Analyse für die reine Essigsäure die Zusammensetzung:

Kohlenstoff . . .	39,82
Wasserstoff . . .	6,75
Sauerstoff . . .	53,43
	100,00

Dividiren wir auf die angegebene Weise, so erhalten wir:

für den Kohlenstoff $\frac{39,82}{12} = 3,318$

für den Wasserstoff $\frac{6,75}{1} = 6,750$

für den Sauerstoff $\frac{53,43}{16} = 3,339$

Diese Zahlen verhalten sich fast genau wie 1 : 2 : 1, sodaß wir hiernach der Essigsäure die Formel $C H_2 O$ geben würden. Daß die Zahlen nicht absolut genau stimmen, hat seinen Grund in unvermeidlichen Fehlern, die sehr unbedeutend sind, was wir leicht erkennen, wenn wir neben die gefundenen Zahlen die nach der aufgestellten Formel berechneten setzen:

	gefunden	berechnet
C . . .	39,82	40,00
H . . .	6,75	6,67
O . . .	53,43	53,33
	100,00	100,00

Statt der Formel $C H_2 O$ können wir nun aber auch $C_2 H_4 O_2$, $C_3 H_6 O_3$, $C_6 H_{12} O_6$ u. s. w. schreiben, so daß wir jetzt noch zu untersuchen haben, welche von diesen Formeln die der Essigsäure zukommende ist. Um dies mit Sicherheit entscheiden zu können, ist eine Bestimmung des Molekulargewichts nothwendig. Am leichtesten läßt sich diese an organischen Säuren ausführen. Die Essigsäure z. B. ist eine einbasische Säure, d. h. es wird ein Wasserstoffatom in ihr durch ein Metall vertreten. Bestimmen wir nun die Menge dieses letzteren in einem essigsauren Salze, so berechnet sich daraus leicht das Molekulargewicht. So enthält das essigsaure Silber 35,3 organische Substanz und 64,7 Silber. Da nun das Atomgewicht des Silbers = 108 ist, so finden wir aus der Gleichung: 64,7 : 35,3 = 100 : x die Zahl 59, zu der wir noch das Gewicht für ein Wasserstoffatom, welches die freie Essigsäure mehr enthält, hinzurechnen müssen. Das Molekulargewicht der Essigsäure ist also = 60, und da die Verbindung $C H_2 O$ nur ein solches von 30 hat, so muß diese Formel für die Essigsäure verdoppelt werden. Für alle ohne Zersetzung flüchtigen Verbindungen findet man das Molekulargewicht aus der Dampfdichte (vgl. Bd. I., pag. 10). Der Dampf der Essigsäure hat das spec. Gew. 2,08; dies mit der constanten Zahl 28,9 multiplicirt, giebt 60,1 als das Molekulargewicht der Essigsäure, welcher also die Formel $C_2 H_4 O_2$ zukommt.

§. 41. Bei der Vergleichung der organiſchen Verbindungen unter einander läßt ſich ein Unterſchied erkennen in Bezug auf den mehr oder minder ausgeprägten organiſchen Charakter oder den relativen Abſtand, in welchem ſie ſich von der chemiſchen Natur der unorganiſchen Stoffe entfernen. Wir können dieſen Abſtand nicht genau, in ſehr vielen Fällen nicht einmal annähernd, ermeſſen; mögen wir nun zur Vergleichung den rein chemiſchen oder den phyſiologiſchen Maßſtab anlegen, und für den erſteren irgend eine Theorie über die Conſtitution der organiſchen Stoffe in Anwendung bringen, oder von einer ſolchen hypothetiſchen Grundlage ganz abſehen. Es möchte daher auch wohl ſehr vermeſſen ſein, von den erſten Anfängen organiſch-chemiſcher Bildungen an eine ununterbrochene Reihenfolge immer höherer Entwickelungen, eine einzige aufſteigende Leiter, nachweiſen zu wollen. In den meiſten Fällen müſſen wir uns mit einer mehr allgemeinen, relativen Schätzung begnügen und können hierbei vorzüglich die abſolute Zahl der Kohlenſtoff- und Waſſerſtoff-Atome in den der Vergleichung unterworfenen Verbindungen als Anhalt benutzen. In wie weit die Stickſtoffatome dabei mit concurriren und der Sauerſtoff vielleicht in Abrechnung zu bringen iſt, muß der weiteren Entwickelung unſerer Einſicht in die Natur der organiſchen Stoffe anheim gegeben werden.

Der aufſteigenden Leiter entſpricht als Gegenſatz eine abſteigende, auf welcher alſo die organiſchen Stoffe ſich rückwärts nach den Anfängen organiſcher Bildung hin metamorphoſiren. Beiderlei Richtungen finden wir in den lebenden Organismen vertreten, die erſtere vorwaltend in den Pflanzen, die andere im thieriſchen Körper. Obſchon directe Beobachtungen darüber mangeln, ſo iſt doch höchſt wahrſcheinlich, daß nur durch ſtufenweiſe, wenn auch noch ſo raſch vor ſich gehende Umwandlung das in der Pflanze verarbeitete unorganiſche Material den höchſten chemiſchen Entwickelungsformen entgegengeführt wird. Wenn wir auch die näheren Vorgänge, durch welche die organiſchen Verbindungen in Pflanzen und Thieren gebildet werden, noch ſehr wenig kennen, ſo wiſſen wir doch ſo viel, daß die Umwandlung unorganiſcher Stoffe in organiſche Subſtanz nur im Pflanzenkörper ſtattfindet, und zwar unter Mitwirkung von Licht und Wärme. Aus Kohlenſäure, Waſſer und Ammoniak baut ſich der ganze Organismus der Pflanzen auf, indem Sauerſtoff abgeſchieden wird unter Bindung von Wärme — es findet in den Pflanzen eine fortwährende Desoxydation ſtatt, von welcher beſonders die Kohlenſäure afficirt wird, deren Kohlenſtoff ſich mit den Elementen des Waſſers verbindet und ſo dem Zellſtoffe als Material für den Aufbau des Pflanzenkörpers ſeine Entſtehung giebt. Dabei iſt die Mitwirkung unorganiſcher Stoffe nothwendig, wenn wir auch die Bedeutung jedes einzelnen dieſer aſchegebenden Beſtandtheile noch nicht ermeſſen können. — Die in den Pflanzen zubereiteten organiſchen Stoffe, welche der Thierkörper als Nahrungsmittel in ſich aufnimmt, erfahren zum Theil ſchon im Magen und Darmkanal, vorzüglich aber im Blute Umwandlungen, welche man faſt nur als rückwärtsſchreitende Metamorphoſen anzuſehen hat. Wenn auch einige Beſtandtheile der Nahrung zuerſt dem Körper

vollständig assimilirt werden, ohne ihren chemischen Charakter wesentlich zu verändern, z. B. die eiweißartigen (sogenannten Proteïn-) Stoffe, andere sogar durch Umsetzung ihrer Elemente Verbindungen höheren Ranges liefern, z. B. der in Wachs oder Fett übergehende Zucker; so werden doch diese dem Organismus assimilirten Substanzen wieder in die Blutcirculation übergeführt und unterliegen hier dem zerstörenden Einflusse des in dem arteriellen Blute enthaltenen Sauerstoffs, so daß sie zuletzt als Kohlensäure, Wasser und Ammoniak aus dem Organismus wieder ausgeschieden werden. So wird das, was in der Pflanze durch das Licht unter Wärmebindung und Abscheidung von Sauerstoff geschaffen wurde, im Thierkörper durch Aufnahme von Sauerstoff unter Freiwerden von Wärme wieder zerstört und in unorganische Verbindungsform übergeführt; — Pflanze und Thier stehen sich gegenüber, eins ist aber bedingt durch das andere.

Was nun schließlich die Reihenfolge betrifft, in welcher die einzelnen organischen Verbindungen zu betrachten sind, so ergiebt sich diese am einfachsten aus den homologen Reihen, deren einzelne Glieder zweckmäßig nach aufsteigendem Kohlenstoffgehalte geordnet werden. Verbindungen, deren Constitution noch nicht bekannt ist, werden nach ihren chemisch-physikalischen oder auch wohl physiologischen Aehnlichkeiten in einzelne Gruppen vereinigt.

Specielle organische Chemie.

I. Sumpfgas-Derivate (Fettkörper).

Erste Gruppe.

1. Kohlenwasserstoffe der Reihe $C_n H_{2n+2}$ (Sumpfgasreihe).

§. 42. Diese Reihe verdankt ihren Namen dem Sumpfgas, einer gesättigten Verbindung von einem Kohlenstoffatom mit vier Atomen Wasserstoff. Die übrigen Glieder dieser Reihe leiten sich insofern vom Sumpfgas ab, als das nächstfolgende immer den Atomcomplex CH_2 mehr enthält als das vorhergehende. Alle sind anzusehen als die Wasserstoffverbindungen einwerthiger Radikale nach der allgemeinen Formel $C_n H_{2n+1}$ und liefern in ihren Derivaten wieder verschiedene andere homologe Reihen. Von den Kohlenwasserstoffen sind nur einige wenige geeignet, unser Interesse in Anspruch zu nehmen, dagegen finden wir unter ihren Derivaten mehrere von so hervorragender Bedeutung, daß wir ihnen eine eingehendere Betrachtung widmen müssen. Unter den ersteren ist vor allem das niedrigste Glied der ganzen Reihe hervorzuheben:

Das Sumpfgas (Grubengas, Methylwasserstoff, Methan) $CH_4 = CH_3 H$. Dasselbe bildet sich bei vielen Zersetzungen organischer Körper durch Hitze oder Fäulniß, besonders wenn letztere unter Wasser stattfindet; daher bestehen die aus sumpfigem Wasser aufsteigenden Gasblasen aus dieser Verbindung. An manchen Orten strömt es aus der Erde (Baku); in Steinkohlengruben sammelt es sich ebenfalls häufig an und giebt, da es mit atmosphärischer Luft gemischt und entzündet explodirt, Veranlassung zu den schlagenden Wettern. Ferner bildet es sich in großer Menge bei der trocknen Destillation der Steinkohlen und vieler organischer Körper, so daß es den Hauptbestandtheil des Leuchtgases ausmacht. Aus kohlenstoffreicheren Gasen, z. B. dem Aethylen, $C_2 H_4$, entsteht es, wenn diese durch glühende Röhren geleitet werden ($C_2 H_4 = CH_4 + C$); es wird dabei also Kohlenstoff abgeschieden.

Endlich wird es erhalten durch Erhitzen eines Gemenges von essigsaurem Natrium mit Natronkalk.

Das Sumpfgas ist im reinen Zustande ein farb- und geruchloses, bisher noch nicht zu einer Flüssigkeit verdichtetes Gas von 0,5538 spec. Gew. In Wasser ist es nur sehr wenig löslich. Mit atmosphärischer Luft gemischt giebt es ein explosives Gemenge; die Explosion ist nach Davy am heftigsten, wenn 1 Th. mit 7 bis 8 Vol. Luft gemischt ist, sie tritt nicht mehr ein, wenn die Menge der Luft 1 bis 4 oder über 14 Vol. beträgt. Mit Chlor gemengt dem Lichte ausgesetzt explodirt es ebenfalls heftig; im Dunkeln wirkt Chlor substituirend darauf ein. Durch eine weißglühende Röhre geleitet, wird es in sich abscheidende Kohle und Wasserstoff zerlegt. Eingeathmet wirkt es nicht giftig (d. h. so lange es nicht an der nöthigen Menge Sauerstoff fehlt), es müssen daher die giftigen Wirkungen des Leuchtgases anderen diesem beigemischten Gasen zugeschrieben werden.

§. 43. Dem Methylwasserstoff steht zunächst der Aethylwasserstoff, $C_2 H_6$, der sich bei der Zersetzung einer concentrirten Lösung von essigsaurem Natrium durch den galvanischen Strom bildet. Ein noch nicht condensirtes Gas, Propylwasserstoff, $C_3 H_8$, sowie Butylwasserstoff, $C_4 H_{10}$, sind bei gewöhnlicher Temperatur noch gasförmig, während die bekannten isomeren Amylwasserstoffe, $C_5 H_{12}$, flüssig sind. Diese sowie die übrigen dieser Reihe angehörenden Kohlenwasserstoffe finden sich in mehr oder weniger großer Menge in dem rohen amerikanischen Petroleum sowie den früher viel zu Beleuchtungszwecken angewandten Stoffen, die, wie Solaröl, Photogen ꝛc., durch trockne Destillation von Holz, Steinkohlen, Torf ꝛc. erhalten wurden, und können aus diesen durch fractionirte Destillation gewonnen werden. Da sie keine Bedeutung für uns haben, führen wir nur ihre Namen auf:

Hexylwasserstoff	$C_6 H_{14}$	siedet bei	68°	spec. Gew.	=	0,669
Heptylwasserstoff	$C_7 H_{16}$	" "	90—92°	" "	=	0,699
Octylwasserstoff	$C_8 H_{18}$	" "	119—120°	" "	=	0,726
Nonylwasserstoff	$C_9 H_{20}$	" "	136—138°	" "	=	0,741
Decatylwasserstoff	$C_{10} H_{22}$	" "	158—162°	" "	=	0,757
Undecylwasserstoff	$C_{11} H_{24}$	" "	180—182°	" "	=	0,766
Laurylwasserstoff	$C_{12} H_{26}$	" "	198—200°	" "	=	0,778
Cocinylwasserstoff	$C_{13} H_{28}$	" "	218—220°	" "	=	0,796
Myristylwasserstoff	$C_{14} H_{30}$	" "	236—240°	" "	=	0,809
Benylwasserstoff	$C_{15} H_{32}$	" "	258—262°	" "	=	0,825
Palmitylwasserstoff	$C_{16} H_{34}$	" "	280°	" "	=	?

Werden die bei über 300° siedenden Theile des Petroleums oder der bei der trocknen Destillation von Holz, Torf ꝛc. erhaltenen sogenannten Theeröle einem Reinigungsprocesse unterworfen, so liefern sie das als Material zur Kerzenfabrikation geschätzte Paraffin, eine farblose durchscheinende Masse, welche wir als keine reine Verbindung, sondern als ein Gemisch höher siedender Kohlenwasserstoffe anzusehen haben, welche selbst noch nicht konnten isolirt werden. Das Mengenverhältniß der einzelnen Kohlenwasserstoffe in dem Paraffin muß ein wechselndes sein,

denn der Schmelzpunkt des käuflichen schwankt zwischen 45° und 65°. Eine dem Paraffin im Aeußern ähnliche Masse, das Melen $C_{30} H_{60}$, wird aus dem Wachs erhalten; wie aber schon die Formel zeigt, gehört es nicht in diese Reihe.

2. Alkohole der Reihe $C_n H_{2n+2} O$.

§. 44. Mit dem Namen Alkohol bezeichnet man eine ganze Reihe von Verbindungen, welche sich dem bekannten Weingeist analog verhalten, sowohl in Bezug auf ihre Zusammensetzung als auch auf ihre Eigenschaften und Derivate. Alle Alkohole leiten sich von Kohlenwasserstoffen ab, aus denen sie sich bilden durch Ersetzung eines oder mehrerer Wasserstoffatome durch die Gruppe HO (Hydroxyl). Betrachten wir die Kohlenwasserstoffe als die Wasserstoffverbindungen von Radikalen, so sind die Alkohole die Hydroxyde dieser Radikale. Je nach der Werthigkeit der Radikale und der dadurch bedingten Anzahl der Hydroxylgruppen in den Alkoholen werden sie als ein- und mehratomige, auch wohl als ein- und mehrsäurige Alkohole bezeichnet. Von den Kohlenwasserstoffen mit drei und mehr Kohlenstoffatomen leiten sich verschiedene isomere Alkohole ab; dieselben werden als primäre, secundäre und tertiäre bezeichnet, jedoch ist ein näheres Eingehen auf diese Verhältnisse für unsern Zweck überflüssig.

Die in diese Reihe gehörenden Alkohole sind einatomig. Oxydationseinwirkungen ausgesetzt, verlieren sie zuerst zwei Atome Wasserstoff und gehen in Aldehyde von der allgemeinen Formel $C_n H_{2n} O$ über. Letztere verwandeln sich durch Aufnahme von 1 At. Sauerstoff in Säuren von der Formel $C_n H_{2n} O_2$. Mit Säuren (unorganischen und organischen) bilden die Alkohole unter Wasseraustritt zusammengesetzte Aether. Beim Erwärmen der Alkohole mit Schwefelsäure entstehen die entsprechenden Aether, welche anzusehen sind als zwei durch ein Sauerstoffatom zusammengehaltene einwerthige Radikale. Weiteres über diese Verbindungen wird bei den Derivaten der einzelnen Alkohole zu erörtern sein.

Methylalkohol, Holzgeist, $CH_4 O = CH_3 HO$.

§. 45. Derselbe findet sich in dem wässrigen Theile der Produkte der trocknen Destillation des Holzes und anderer cellulosereicher organischer Körper, ist besonders neben Essigsäure, brenzlichen Oelen, Aceton ꝛc. im Holzessig enthalten. Seine Menge beträgt noch nicht 1 Proc. vom Gewichte des der Destillation unterworfenen Holzes. Die Darstellung des Holzgeistes aus dem Holzessig geschieht, indem man von letzterem $^1/_{10}$ über gebranntem Kalk abdestillirt und das Destillat verschiedene Male über gebranntem Kalk rectificirt. Zur vollständigen Reinigung vermischt man die rectificirte Flüssigkeit mit Chlorcalcium, von welchem der Holz-

geist so gebunden wird, daß man von dem Gemisch die übrigen Beimengungen abdestilliren kann, ohne daß die Verbindung von Holzgeist mit Chlorcalcium zersetzt wird. Aus dieser Verbindung wird der Holzgeist durch Wasser abgeschieden und dann abdestillirt. Das ätherische Oel der Gaultheria procumbens, das Wintergrünöl, ist der Methyläther der Salicylsäure; wird es mit Kalilauge destillirt, so entweicht Holzgeist mit den Wasserdämpfen und salicylsaures Kalium bleibt zurück. Den ganz reinen Methylalkohol erhält man in ähnlicher Weise aus dem krystallisirenden Oxalsäure-Methyläther. Der Holzgeist ist eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit, deren Geruch an Weingeist erinnert, mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältniß mischbar, von 0,798 spec. Gew., siedet bei 65°, dient als Lösungsmittel für fette und ätherische Oele, viele Harze und einige Salze und ist ähnlich wie Weingeist brennbar. Er wird mit zur Fabrikation von Anilinfarben benutzt. Kalium und Natrium geben unter Wasserstoffentwickelung, wie mit allen Alkoholen, feste Verbindungen, in denen der Hydroxylwasserstoff durch das Metall ersetzt ist, $CH_3.OK$ und $CH_3.ONa$, Kalium- und Natriummethylat.

§. 46. **Derivate des Methylalkohols.** Die Derivate sowohl wie die Substitutionsprodukte, welche das Sumpfgas sowie der Methylalkohol liefern, sind äußerst zahlreich; wir können hier nur die wichtigsten derselben anführen, da auch nur eine Anfzählung aller bekannten Verbindungen weit über die Grenzen des uns gesteckten Zieles hinausgehen würde. Außerdem haben dieselben die größte Aehnlichkeit mit den entsprechenden Aethylverbindungen, so daß alles später über diese weit wichtigeren Verbindungen zu Sagende auch auf die Methylverbindungen Anwendung findet.

Wirkt Chlor auf Sumpfgas oder Salzsäure auf Methylalkohol ein, so bildet sich **Chlormethyl**, CH_3Cl, aus dem durch weitere Einwirkung von Chlor **Methylenchlorid**, CH_2Cl_2, entsteht. Wird dieses letztere weiter mit Chlor behandelt, so wird noch ein drittes Wasserstoffatom durch Chlor ersetzt; die so entstandene Verbindung ist das allbekannte **Chloroform**, $CHCl_3$. Seine Bildung geschieht auf verschiedene Weise. Es wird gewöhnlich dargestellt durch Erwärmen eines Gemisches von 3 Theilen Aethylalkohol, 100 Theilen Wasser und 50 Theilen Chlorkalk; das aus dem Destillate durch Wasser gefällte Chloroform wird über Chlorcalcium entwässert und über concentrirter Schwefelsäure rectificirt. Es ist eine farblose, ätherisch und dabei süßlich riechende Flüssigkeit, wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich, von 1,48 spec. Gew., siedet bei 62°. Der Eigenschaft seines Dampfes, Gefühl- und Bewußtlosigkeit hervorzurufen, verdankt es seine ausgedehnte Anwendung in der Chirurgie. In der analytischen Chemie benutzt man es zur Entdeckung von Jod, welches es mit blaurother Farbe auflöst. Mit weingeistiger Kalilösung giebt es ameisensaures Kalium und Chlorkalium. Außer Jod löst es Schwefel, Phosphor, Harze, Kautschuk, Fette, Alkaloïde ꝛc. auf. Mit Chlor im directen Sonnenlichte behandelt giebt es Tetrachlorkohlenstoff, indem nun auch das letzte Wasserstoffatom

durch Chlor substituirt wird. — Ebenso zusammengesetzte Verbindungen geben Brom und Jod mit Methyl.

Der Methyläther, $(CH_3)_2O$, bildet sich nur schwierig beim Behandeln von Methylalkohol mit Schwefelsäure (s. Aethyläther); derselbe ist ein farbloses, ätherartig riechendes Gas, welches sich bei — 21° zu einer Flüssigkeit condensiren läßt und in Wasser, noch mehr in Alkohol und Aether löslich ist. Die zusammengesetzten Aether verhalten sich wie die entsprechenden Aethylverbindungen.

§. 47. Eine besondere Klasse von Verbindungen verdient hier noch Erwähnung, es sind die sogenannten Amine. Dieselben sind anzusehen als Ammoniak, NH_3, in dem 1, 2 oder alle drei Wasserstoffatome durch Alkoholradikale vertreten sind. Dieselben zeigen ein dem Ammoniak sehr ähnliches Verhalten; wie dieses können sie mit Säuren Salze bilden und werden deshalb auch als Aminbasen bezeichnet. Je nachdem 1, 2 oder 3 Wasserstoffatome des Ammoniaks durch ein Alkoholradikal vertreten sind, unterscheidet man primäre, secundäre und tertiäre Amine, die man auch dadurch bezeichnet, daß man die Vorsilben mono, di und tri gebraucht. Die primären Amine lehrte zuerst Wurtz durch Einwirkung von Kali auf die Aether der Cyansäure und Cyanursäure kennen. Bald darauf entdeckte Hofmann ein anderes Verfahren, welches darin besteht, daß die Bromide (Jodide und Chloride ebenfalls) der Alkoholradikale in verschlossenen Glasröhren mit Ammoniak erhitzt und die so erhaltenen Salze durch Destillation mit Kali zersetzt werden. Durch weitere Behandlung dieser Basen mit dem Halogenäther kann auch das zweite und dritte Wasserstoffatom des Ammoniaks substituirt werden, und zwar selbst so, daß jedes der drei Wasserstoffatome durch ein anderes Alkoholradikal ersetzt ist. Es ist leicht begreiflich, daß unter diesen Basen häufig Beispiele von Metamerie vorkommen müssen; das Propylamin ist z. B. gerade so zusammengesetzt, wie das Trimethylamin, und letzteres wurde auch, ehe man es genauer kannte, mit jenem wirklich verwechselt, bis die Constitution desselben aus seinen Eigenschaften sicher hervorging. Die Aminbasen sind auch darin dem Ammoniak ähnlich, daß ihre salzsauren Verbindungen mit Platinchlorid Doppelsalze geben; das Doppelsalz der primären Amine ist wie das Ammoniumsalz in Wasser schwer löslich, das der secundären nicht so schwer und das der tertiären sogar leicht löslich. — Läßt man auf tertiäre Amine die Jodverbindung desselben Radikals einwirken, so erhält man Verbindungen, die sich ansehen lassen als Jodammonium, dessen vier Wasserstoffatome substituirt sind. Durch frischgefälltes Silberoxyd wird Jodsilber abgeschieden und man erhält die Base im freien Zustande. Basen dieser Art gleichen in allen Beziehungen einem starken Alkali, selbst was die ätzende und lösende Einwirkung auf thierische Substanzen betrifft. Die entsprechende Methylverbindung, das Tetramethylammoniumhydroxyd, $(CH_3)_4N.OH$, bildet eine krystallinische Masse, welche begierig Wasser und Kohlensäure aus der Luft anzieht, beim Erhitzen sich in Grubengas, Wasser und Trimethylamin zersetzt und gut krystallisirte Salze bildet. — Die drei Amine des Methyls sind:

Methylamin, CH_3NH_2. Es bildet sich außer der bereits angegebenen Darstellungsweise bei vielen Zersetzungen stickstoffhaltiger Körper, namentlich mancher complicirter zusammengesetzten Alkaloïde, z. B. des Coffeïns, Morphins, Codeïns ꝛc. bei Einwirkung von Alkalihydroxyden bei erhöhter Temperatur. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, wird bei einigen Graden unter 0 tropfbar flüssig. Wasser löst bei 12° 10,40 Volumina des Gases. Die wässrige Lösung ebenso wie das Gas selbst erinnert im Geruch, Geschmack, in den Reactionen und überhaupt in den meisten Beziehungen an Ammoniak.

Dimethylamin $(CH_3)_2NH$ ist ein farbloses, brennbares, bei unter + 8° flüssiges, stark alkalisches Gas.

Trimethylamin $(CH_3)_3N$ ist in der Heringslake enthalten und bedingt den charakteristischen Geruch dieser Flüssigkeit, zum Theil auch mancher anderer unter ähnlichen Umständen gebildeter Zersetzungsprodukte thierischer Substanzen, so daß allenthalben, wo man entweder unmittelbar oder nach Zusatz eines Alkalis diesen Geruch bemerkt, man die Anwesenheit von Trimethylamin vermuthen kann. Nachgewiesen hat man es u. a. in dem bei der trocknen Destillation der Steinkohle sich bildenden sogenannten Ammoniakwasser und in dem Steinkohlentheeröl, im Knochenöl, in den Ausdünstungen der Blüthen von Crataegus oxyacantha und Chenopodium vulvaria, ferner in den Dämpfen, welche sich bei der Destillation von Mutterkorn mit Kalilauge entwickeln, so daß man im Brode die Gegenwart von Mutterkorn voraussetzen darf, wenn dasselbe mit Kalilauge erwärmt nach Heringslake riecht. Auch bei der Destillation des Codeïns und Narkotins mit Kali bildet es sich. — Es ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, verdichtet sich unter 9° zu einer tropfbaren, farblosen, stark alkalischen Flüssigkeit. Das Gas löst sich in Wasser und Alkohol ungefähr ebenso reichlich wie Ammoniakgas; die wässrige Lösung schmeckt bitterlich alkalisch.

Den Aminen ähnlich constituirte Verbindungen bildet das Methyl (sowie die übrigen Alkoholradikale) mit Phosphor, Arsen, Antimon ꝛc. Besonders erwähnenswerth sind hier die Verbindungen mit Arsen, von denen das Kakodyl oder Arsendimethyl $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!As-As\!<\!\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ das bekannteste ist. Dasselbe bildet sich bei der Destillation des trocknen essigsauren Kaliums mit Arsenigsäureanhydrid und zeichnet sich ähnlich wie seine Derivate durch einen höchst widerlichen Geruch aus. Die sich aus ihm bei langsamer Oxydation bildende Kakodylsäure $(CH_3)_2AsO.OH$, bildet große, farb- und geruchlose Prismen, welche nicht die allen Arsenverbindungen zukommenden höchst giftigen Eigenschaften zeigen.

Aethylalkohol, Weingeist, Alkohol, C_2H_6O.

§. 48. Der Aethylalkohol ist der Hauptrepräsentant der hier zu besprechenden Alkoholreihe und verdient seiner großen Wichtigkeit wegen hier eine eingehendere Besprechung, und das um so mehr, da seine Darstellung mit zu den wichtigsten landwirthschaftlichen Nebengewerben gehört.

Die ihn enthaltenden Flüssigkeiten sind ja schon seit den ältesten Zeiten als Genußmittel bekannt und beliebt gewesen. Beschäftigen wir uns zuerst mit seiner Darstellung.

Als theoretisch interessant ist die (1855 von Berthelot entdeckte) Darstellung des Alkohols aus Aethylen zu erwähnen. Wird nämlich das in dem Leuchtgase enthaltene Aethylen oder ölbildende Gas in englische Schwefelsäure geleitet, so absorbirt diese das Gas und bildet damit Aetherschwefelsäure, welche, nach Verdünnung mit Wasser der Destillation unterworfen, in Alkohol und Schwefelsäure zerfällt; ersterer destillirt über.

Die bei weitem wichtigste und für die Praxis allein in Betracht kommende Bildungsweise des Alkohols aber ist die durch alkoholische Gährung. Derselben können vor allen Dingen Trauben- und Fruchtzucker, dann auch noch Mannit, Sorbit, Glycerin ꝛc. (über diese Körper s. weiter unten) unterworfen werden. Wenn andere Zuckerarten derselben Gährung unterliegen, so geschieht dies immer nur in Folge einer den Proceß begleitenden oder vielmehr demselben unmittelbar vorausgehenden Umwandlung derselben in eine der beiden genannten Zuckerarten; und die Möglichkeit, stärkehaltende Materialien derselben Gährung zu unterwerfen, beruht auf der vorbereitenden Operation des Einmaischungsprocesses, wodurch mittelst der in gekeimtem Getreide enthaltenen Diastase die Stärke in Traubenzucker verwandelt wird.

Ueber das Wesen der alkoholischen Gährung sind wir dahin unterrichtet, daß sie, was die aus der Zersetzung des Zuckers hervorgehenden Produkte betrifft, sich, abgesehen von dabei auftretenden geringen Mengen an Bernsteinsäure und Glycerin, auf die Umwandlung desselben in Kohlensäure und Alkohol beschränkt. Treten anderweitige Produkte in größerer Menge zugleich auf, so lassen sich dieselben auf einen anderweitigen Zersetzungsproceß zurückführen, welchem der Zucker gleichzeitig unterlag, z. B. Milchsäurekatalyse, oder auf eine weitere Umwandlung des schon entstandenen Alkohols (Essigsäure, Aetherarten u. s. w.). Enthält das gährende Gemisch noch andere organische Substanzen, so können diese selbstverständlich ihre besonderen Zersetzungsprodukte liefern, oder sich mit denen des Zuckers zu neuen Verbindungen combiniren. Wenn wir von der Formel für den Traubenzucker, $C_6 H_{12} O_6$, zwei Moleküle Kohlensäure, also $C_2 O_4$, abziehen, so bleiben zwei Moleküle Alkohol, $2 (C_2 H_6 O)$, übrig. Das Zerfallen des Zuckers in Kohlensäure und Alkohol nach dieser Proportion wird durch das quantitative Verhältniß dieser Produkte bestätigt; bei einem vollständigen und ausschließlichen Zerfallen des Zuckers in jene beiden Produkte würden also 180 Gewichtstheile wasserfreien Traubenzuckers 92 Gewichtstheile Alkohol und 88 Gewichtstheile Kohlensäure liefern oder aus 100 Theilen Zucker würden hervorgehen 51,111 ... Alkohol und 48,888 ... Kohlensäure. — Als Agens der Zersetzung, als Ferment, dienen mikroskopische Pflanzenorganismen aus der Abtheilung der Pilze, daher gewöhnlich Hefepilz genannt, über deren Natur als lebende Organismen gar kein Zweifel mehr gehegt werden kann. Was wir im gewöhnlichen Leben Hefe nennen, ist weiter nichts als massenhafte Anhäufung solcher Organismen, mit mehr oder

weniger Wasser oder zufälligen Beimengungen vermischt, in der Bierhefe z. B. mit dem Bitterstoffe aus dem Hopfen (Lupulin) und mit den Extractbestandtheilen und sonstigen im Bier enthaltenen Substanzen. Nachdem zuerst durch Schwann die Hefe als aus lebenden Zellgebilden bestehend erkannt war, hat sich hauptsächlich Mitscherlich zuerst um die Constatirung dieser Thatsache und um unsere Kenntniß von den Organisations- und Fortpflanzungsverhältnissen großes Verdienst erworben. Er beobachtete den Vorgang des Wachsthums der einzelnen Hefepilze und ihre Vermehrung unter dem Mikroskope, indem er in einem Malzauszuge etwas Hefe (aus Weißbier) vertheilte, von diesem Gemische einen Tropfen auf den Objectträger des Mikroskops brachte, mit einem Deckgläschen bedeckte, und am Rande des letzteren mittelst eines schmelzenden Gemenges von 2 Th. Colophonium und 1 Th. Wachs einen luftdichten Verschluß bewirkte. Der Inhalt der so vorbereiteten mikroskopischen Beobachtung, welche sich auf eine einzelne im Fadenkreuze des Mikroskops liegende Hefezelle richtete und einige Tage an demselben Objecte fortgesetzt wurde, ist im Wesentlichen folgender: Die Kügelchen und Zellen wachsen bis sie eine bestimmte Größe erreicht haben, d. i. bis die längere Axe der schon in der Anlage, aber noch mehr nach vollendetem Wachsthum oval gestalteten Zellen 0,008 bis 0,009 Millimeter beträgt; dann vergeht eine kurze Zeit, etwa 2 Stunden, ohne daß man eine Veränderung beobachtet, darauf findet eine Ausbauchung an irgend einer Stelle der Wand statt, welche erst wie ein Punkt erscheint und nach und nach größer wird, bis zuletzt eine Zelle von der Größe der Mutterzelle daraus geworden ist. Innerhalb 6 Stunden (bei 19° Lufttemperatur am Tage) war die junge Zelle so fertig ausgebildet, daß sich an ihr eine neue ausbilden konnte, es war also ein selbstständiges Individuum neu entwickelt. In 3 Tagen waren so aus einer Zelle 30 entstanden; am vierten nur noch eine mehr und an den nächstfolgenden fand keine weitere Vermehrung statt, weil aus der beschränkten Flüssigkeitsmasse alles Material, was zur Vermehrung dienen konnte, consumirt war. Es hatten sich im Ganzen 6 Generationen gebildet, und nur an der Mutterzelle war eine Zelle der siebenten Generation entwickelt. Die Zellen bestehen aus einer begrenzenden äußern Hülle (Cellulose), welche einen halbflüssigen Inhalt (das Protoplasma) einschließt, in welchem letzteren sich scharf abgegrenzte wässrige Tropfen (Vacuolen) befinden. Der Inhalt einer Zelle steht mit demjenigen der benachbarten in keiner offnen Communication. Das Wachsthum geht nicht durch Ablagerung von Substanz auf der äußeren Oberfläche, sondern wie bei allen Zellen von innen vor sich, und demselben entspricht die Ausdehnung der Wand. Die Mutterzellen sterben nach einiger Zeit ab, indem ihr Inhalt sich zu einer granulösen Masse ausbildet, wobei ein Theil des Zellinhaltes durch Diffusion aus der Zelle heraustritt und zur Ernährung neuer Zellen dienen kann. Die Bildung der Tochterzellen kann auch in der Weise vor sich gehen, daß sich die Protoplasmamasse der Mutterzellen in mehrere Klümpchen differenzirt, welche sich allmälig mit einer besonderen Membran umgeben; dabei wird nach und nach die Membran der Mutterzelle resorbirt, die

Tochterzellen schwimmen frei in der Flüssigkeit und bilden durch Sprossung neue Generationen. Die früher für unter sich verschieden gehaltenen Hefearten, die als Ober- und Unterhefe bezeichnet werden, gehören derselben Pilzform an und unterscheiden sich nur dadurch, daß die durch sie hervorgerufenen Gährungserscheinungen schneller und stürmischer oder langsamer verlaufen. Wenn nämlich die gährende Flüssigkeit eine Temperatur von 15—20° erreicht, so steigert sich die Vermehrung der Hefezellen durch Knospung sehr, die Tochterzellen bleiben lange mit den Mutterzellen vereinigt und bilden so größere zusammenhängende Stücke, die durch die bei dem gesteigerten Vegetationsprocesse reichlich sich entwickelnde Kohlensäure mit an die Oberfläche der Flüssigkeit gerissen werden. Bei niedriger Temperatur dagegen (4 bis 8°) wächst die Hefe nur langsam, die einzelnen Zellen trennen sich bald von einander und setzen sich am Boden des Gefäßes ab. — Da während der alkoholischen Gährung das Verhalten der Hefepilze unter dem Mikroskope wegen der die Beobachtung gänzlich störenden Kohlensäureentwickelung nicht verfolgt werden kann, so geben die das Wachsthum der Hefepilze betreffenden Erscheinungen, soweit man sie wirklich beobachtet hat, keinen Aufschluß darüber: ob und welche Veränderungen die Hefepilze während der durch sie bewirkten Zersetzung des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure erleiden, ob sie dabei noch wachsen und sich vermehren oder wohl gar zerstört werden. Entstehung, Wachsthum und Vermehrung der Hefepilze können außer aller Beziehung zur alkoholischen Gährung stehen, wie dies schon von Mitscherlich beobachtet wurde. Gewöhnlich beobachtet man allerdings Neubildung von Hefe vorzugsweise im Anschluß an einen alkoholischen Gährungsproceß, bei welchem das gährende Gemisch die zur Ernährung der Hefezellen nothwendigen Materialien enthält. Findet Gährung unter Bedingungen statt, welche die Möglichkeit der Entstehung neuer Hefe ausschließen, indem z. B. eine reine Zuckerlösung durch Zusatz reiner Hefe in Gährung versetzt ist, so erscheint nach beendigtem Proceß die gährungserregende Kraft dieser Hefe beträchtlich abgeschwächt oder auch je nach der angewandten Menge ganz zerstört, und ihre chemische Zusammensetzung gleichfalls verändert. Nach allen bisher über das Verhältniß zwischen Gährung und Hefebildung angestellten Versuchen, deren Zahl sehr groß ist und mit denen sich die tüchtigsten Kräfte beschäftigen, ist so viel gewiß, daß der Hefepilz in seinen ungestörten lebendigen Functionen das Ursächliche des Zerfallens von Zucker in Alkohol und Kohlensäure ist. So zerstörte Lüdersdorff die Hefepilze durch Zerreiben und fand sie nachher völlig unwirksam; sie lieferten mit Zucker nur Milchsäure und keinen Alkohol. Daß kein den Hefepilzen beigemengter löslicher Stoff der Factor des Gährungsprocesses ist, läßt sich leicht beweisen, indem man in ein an seinem untern offenen Ende mit Filtrirpapier verschlossenes Glasrohr etwas Hefe bringt, und das Rohr dann in eine Zuckerlösung stellt: es dringt von der Zuckerlösung in das Glasrohr und wird hier durch die Hefe in Gährung versetzt; außerhalb des Glasrohrs, obschon eine Communication der Flüssigkeit in demselben nach der umgebenden Zuckerlösung stattfindet, zeigt sich keine Spur von Gährung.

Alles, was einen Pilzorganismus tödtet, macht auch Hefe unwirksam, als: Siedehitze, starker Weingeist, ätherische Oele, die brenzlichen Produkte der trocknen Destillation organischer Stoffe, concentrirte Zuckerlösung, Quecksilbersalze, Jod ꝛc. Man könnte in Bezug hierauf daran erinnern, daß durch dieselben Mittel (mit Ausnahme der concentrirten Zuckerlösung) auch Eiweiß coagulirt und alle Arten von Fermenten, auch diejenigen, welche notorisch nicht organisirt sind, ertödtet, und jede Art von Gährung, Fäulniß und Verwesung zum Stillstehen gebracht werde; für die Hefe ist es außerdem aber, und zwar im Gegensatz zu den nicht organisirten Fermenten, charakteristisch, daß sie auch durch Austrocknung und zwar selbst bei nicht erhöhter Temperatur, ihre Wirksamkeit verliert. — Durch anhaltendes Auswaschen mit reinem Wasser wird sie, wahrscheinlich in Folge der exosmotischen Einwirkung des Wassers, sehr abgeschwächt; und ebenso verträgt sie keine lange Aufbewahrung im nassen oder halbfeuchten Zustande, da die Pilze es mit jedem Organismus gemein haben, daß ihrem Leben nach vollendeter Entwickelung alsbald ein Ziel gesteckt ist, und sie erreichen dasselbe um so früher, wenn dieselben Bedingungen fortdauern, durch welche die Entwickelung beschleunigt war; daher conservirt sich Hefe bei niederer, nicht unter 0° herabgehender Temperatur besser als in der Wärme. Ihre Aufbewahrung in Eiskellern ist dringend zu empfehlen, wenn es eben darauf ankommt, daß sie sich möglichst lange kräftig und frisch erhalte. — Von den näheren Bestandtheilen der Hefe ist vor allem die Zellmembran als ein Stoff bekannt, der eben so zusammengesetzt ist wie die Cellulose, sich aber von dieser durch seine Unlöslichkeit in Kupferoxyd-Ammoniak unterscheidet; außerdem finden sich vor allem ein eiweißartiger Stoff, Fette und Asche in derselben. Payen fand in 100 Gewichtstheilen: 63,0 Stickstoffverbindungen, 28,0 Dextrin, Zucker und Cellulose, 2,1 fettes und flüchtiges Oel und 5,9 Aschenbestandtheile. Der elementaren Zusammensetzung nach besteht sie nach Mitscherlich in 100 Gewichtstheilen aus 47 Kohlenstoff, 6,6 Wasserstoff, 10 Stickstoff, 0,6 Schwefel, das Uebrige ist Sauerstoff, etwas Phosphor und 7,65 unorganische Stoffe, deren Zusammensetzung schon früher (pag. 32) angegeben ist. Hefe, welche ihr 100faches Gewicht Zucker zersetzt hatte, fand Mitscherlich in ihrer Zusammensetzung dahin verändert, daß der Kohlenstoffgehalt ungefähr derselbe geblieben war, der Wasserstoffgehalt hatte sich etwas (auf 7,2 Proc.) vermehrt, und der Stickstoffgehalt auf die Hälfte (bis 5 Proc.) vermindert. — Der große Stickstoffgehalt der Hefe weist darauf hin, daß sie sich nur da bilden und vermehren kann, wo Stickstoffverbindungen vorhanden sind, und zwar müssen es vorzugsweise eiweißartige oder diesen nahe verwandte organische Verbindungen sein (es kann der Stickstoff allenfalls auch aus Ammoniumsalzen, nicht aber aus salpetersauren Salzen genommen werden): wir sehen daher neue Hefe nur in solchen gährenden Flüssigkeiten entstehen, welche dergleichen Stoffe aufgelöst enthalten, z. B. in Fruchtsäften, in Bierwürze, Branntweinmaische, Brodteig; dagegen nicht in reiner Zuckerlösung, und es beruhen auf der Benutzung solcher Materialien die Hülfsmittel, welche wir anwenden, um

uns Hefe zu verschaffen. Gegenwart organischer Säuren, z. B. Weinsäure, in der Branntweinmaische Milchsäure, scheint nicht nur den Gährungsproceß zu unterstützen, sondern auch zugleich der Entwickelung der Hefepilze förderlich zu sein, weshalb man bei der Hefefabrikation die in Gährung zu versetzende Maische, welche die Hefe liefern soll, so behandelt, daß sie den gehörigen Grad von saurer Beschaffenheit bekommt. — Bei Weinmost und anderen Fruchtsäften ist ein besonderer Zusatz von Hefe nicht nöthig, um sie in Gährung zu versetzen; diese Säfte brauchen nur mit der Luft in Berührung zu kommen, um den Anstoß zum Beginn des Gährungsprocesses zu erhalten; und hat derselbe erst begonnen, so ist dadurch schon eine Generation von Hefepilzen gegeben, welche sich rasch bis zu einer solchen Reichlichkeit vermehrt, daß der vorhandene Zucker vollständig zersetzt werden kann, soweit dies wenigstens von der genügenden Menge Hefe abhängig ist, und sogar noch ein großer Ueberfluß bleibt. Bringt man, wie Gay-Lussac dies zuerst versuchte, Weinbeeren in den luftleeren Raum des Barometers, und zerquetscht sie, indem man das Rohr neigt und das Quecksilber gegen die obere Wand des Glases anschlagen läßt, so tritt die Gährung nicht eher ein, als bis man zu dem ausgepreßten Safte eine Luftblase hat aufsteigen lassen; hat die Gährung begonnen, so setzt sie sich auch ohne jede fernere Mitwirkung von Luft fort. Man hat lange geglaubt, daß die Luft vermöge ihres Sauerstoffs den ersten Anstoß zur Gährung gebe, indem dieser von einem stickstoffhaltigen Saftbestandtheile absorbirt würde, und denselben in Gährungsferment umwandelte. Diese Ansicht hat man jedoch wieder aufgeben müssen, als man sich überzeugte, daß auch sauerstofffreie Gasarten dieselbe Wirkung hervorbringen können. Sofern man die alkoholische Gährung wesentlich an die Bedingung des Vorhandenseins von Hefepilzen knüpft, wird man den Beginn der Gährung in einem Fruchtsafte zunächst auf die Entstehung von Hefepilzen in demselben zurückführen müssen. Es ist nur eine dreifache Art ihrer Entstehung denkbar: entweder werden die ersten Keime derselben aus der Luft auf die gährungsfähige Flüssigkeit übertragen, und es würde anzunehmen sein, daß Hefepilzsporen in Form unsichtbarer Stäubchen in der Luft allenthalben suspendirt sind; oder einzelne Formelemente aus den Zellen des Fruchtfleisches metamorphosiren sich zu Gährungspilzen; oder letztere entstehen geradezu durch generatio aequivoca aus den zersetzungsfähigen löslichen Saftbestandtheilen. Hierauf bezügliche Versuche wurden zuerst von Schulze*), später von Schwann**) veröffentlicht. Schulze ließ eine aufgekochte Flüssigkeit, welche verschiedene leicht zersetzbare Substanzen enthielt, nur mit Luft in Berührung kommen, die vorher durch Schwefelsäure geleitet war, welche letztere alle etwa in der Luft vorhandenen Keime von Organismen zerstören mußte; Schwann ließ zu dem betreffenden Stoffe nur ausgeglühte Luft treten. In beiden Fällen ließen sich auch nach monatelanger Einwirkung der

*) Poggendorff's Annalen 39 pag. 487.
**) Ebendaselbst 41 pag. 184.

gereinigten Luft keine Organismen in den betreffenden Stoffen nachweisen. Wenn auch diese Versuche aus gewissen Gründen nicht unbedingt beweisend gegen die generatio aequivoca waren, so ist dieselbe durch zahlreiche anderweitige Untersuchungen bisher noch nicht erwiesen worden, so daß wir an eine Selbsterzeugung von Hefepilzen in gährungsfähigen Flüssigkeiten nicht zu denken haben. — Aus welcher Quelle die ersten Hefepilze auch kommen mögen, von denen der Anstoß zur alkoholischen Gährung in einem Fruchtsafte oder einer andern eiweißhaltige Stoffe enthaltenden Zuckerlösung gegeben wird: hat die Gährung erst begonnen, so setzt sie sich fort, so lange in der Flüssigkeit selbst die dazu erforderlichen Bedingungen vorhanden sind; es bedarf keiner Einwirkung von Sauerstoff oder anderer Luft; der Proceß wird nicht unterdrückt durch Luftverdünnung oder gänzliche Entfernung der Luft aus dem das gährende Gemisch einschließenden Raume und eben so wenig durch Comprimirung der Luft. — Wenn man einen Fruchtsaft oder eine andere gährungsfähige Flüssigkeit, welche sich selbst überlassen große Neigung zeigt zu gähren, kocht, so kann sie zwar auch ohne Zusatz von Hefe in Gährung übergehen, es dauert dann aber immer viel länger, ehe sie so weit kommt, und die Gährung verläuft auch weit langsamer und unvollständiger. Weiter auf diese Verhältnisse einzugehen, verbietet uns hier der Raum; denen, die sich näher für die Theorie der Gährung interessiren sollten, kann u. a. besonders das „Lehrbuch der Gährungschemie" von Ad. Mayer empfohlen werden.

Zu den bereits erörterten Bedingungen der Alkoholgährung ist noch hinzuzufügen, was sich auf das in der Zuckerlösung vorhandene Verhältniß von Zucker zu Wasser und auf die Temperatur bezieht. Man kann im Allgemeinen annehmen, daß verdünntere Zuckerlösungen leichter gähren als concentrirtere. Den höchsten Grad der Concentration, wobei die Gährung überhaupt noch möglich ist, repräsentiren die Traubensäfte aus halbgetrockneten Weintrauben: es enthalten dieselben über 35 Proc. an festen Bestandtheilen, so daß wir den Zuckergehalt in den concentrirtesten noch gährungsfähigen Weinmosten zu mindestens $^1/_3$ vom Gewichte der ganzen Flüssigkeit rechnen können, und jenes Maximum daher auf das Verhältniß von $1^1/_2$ bis 2 Theile Wasser auf 1 Theil Fruchtzucker gesetzt werden darf. Außer der Gährungsfähigkeit überhaupt kommt noch in Betracht, bei welchem Zuckergehalte die Gährung rasch und kräftig und bis zu vollständiger Zersetzung des Zuckers verlaufen kann. Hierüber geben uns auch die stärkeren Weine Auskunft: durch bloße Gährung können sie nicht über 13 bis 15 Gewichtsprocente Alkohol erreichen, und war der Zuckergehalt ursprünglich größer als dieser Alkoholmenge entspricht, so bleibt nach vollendeter Gährung der entsprechende Ueberschuß an Zucker unzersetzt zurück. Mit zunehmendem Alkoholgehalte erlahmt die Gährung, und zuletzt tritt der Punkt ein, wo durch den vorhandenen Alkohol die Hefe ihre Wirkung auf den Zucker verliert. Das der Gährung noch günstigste Maximum des Zuckergehaltes scheint dasjenige zu sein, wo das Verhältniß von Zucker zu Wasser wie 1 zu 5 ist. — Die Gährung ist ferner von der Temperatur wesentlich

abhängig, und es ist hierbei wieder das Extrem der Grade zu unterscheiden, wobei sie noch möglich ist, und die engeren Temperaturgrenzen, welche ihr am günstigsten erscheinen. Jenes Extrem liegt zwischen 0° und 70° C.; die engeren Grenzen aber zwischen 10° und 25°. Durch Annäherung an die Temperatur von 0° wird die Alkoholgährung immer mehr verlangsamt, und wird zuletzt ganz unmerklich; über 25° ist sie zwar sehr beschleunigt, schlägt aber um so leichter in die Milchsäuregährung um, je mehr diese Grenze überschritten wird.

Die Erscheinungen, welche bei der Alkoholgährung wahrgenommen werden, sind theils wesentliche, theils zufällige. Das Freiwerden der Kohlensäure bedingt vorzugsweise die äußerlich sichtbaren und den Gährungsproceß so sehr charakterisirenden Erscheinungen. Kommt eine klare Flüssigkeit ohne Zusatz von Hefe in Gährung, so trübt sie sich mit dem Beginn des Processes oder auch schon vorher, indem Hefepilze entstehen, und vermöge des beständigen Emporsteigens von Kohlensäure suspendirt erhalten werden. In dem noch mehr oder minder schleimigen Gemische werden Hefe und etwaige andere unlösliche Stoffe an die Oberfläche emporgeführt und bilden eine Schaumdecke; diese färbt sich meist vermöge der Gegenwart oxydirbarer organischer Substanzen an der Luft dunkler, und sinkt nach beendigter Gährung wieder zusammen. Sind die Gefäße, worin sich die gährende Flüssigkeit befindet, bis nahe zum Rande gefüllt, so fließt der Schaum mit der emporgerissenen Hefe über den Rand ab, während, wenn die Gefäße geräumiger sind, die abgegohrene Flüssigkeit sich zuletzt nur dadurch wieder klären kann, daß die Hefe sich zu Boden setzt. Je nachdem die Gährung den Charakter der Ober- oder Untergährung hatte, erleiden diese Erscheinungen gewisse Modificationen. Während die Obergährung bei einer Temperatur von 12 bis 24° C. verläuft, geht die Untergährung bei einer niedrigeren Temperatur vor sich (4° bis 8° C.); charakteristisch für letztere ist zugleich die Geneigtheit der abgegohrenen Flüssigkeit, durch Senkung sich zu klären. Nach den bisherigen Untersuchungen werden beide durch denselben Pilz hervorgebracht und lassen sich durch Steigerung resp. Erniedrigung der Temperatur nach und nach in einander überführen. — Die Verminderung des süßen Geschmacks der gährenden Flüssigkeit mit fortgesetzter Gährung, das Hervortreten eines weinigen Geschmacks, der Geruch nach Kohlensäure und anderen flüchtigen Stoffen, unter welchen der Alkohol als Hauptprodukt, die fuselartigen Stoffe als Nebenprodukte gelten müssen, ferner die Verminderung des specifischen Gewichtes, sind selbstverständliche, im Verlaufe des Gährungsprocesses wahrnehmbare Veränderungen. Findet neben der Alkoholgährung zugleich Essigsäure- oder Milchsäurebildung statt, so werden darnach die Erscheinungen modificirt. — Die Wärmeentwickelung durch den Gährungsproceß ist sehr bedeutend, und giebt sich um so mehr als Temperaturerhöhung der gährenden Flüssigkeit zu erkennen, je weniger nach Maßgabe der zersetzten Zuckermenge die erzeugte Wärme an die äußere Umgebung mitgetheilt wird. Letzteres ist hauptsächlich von der Zeitdauer der Gährung, von der Temperatur des Gährungsraumes, von den Wandungen der Gährungsgefäße, ferner

davon, ob die gährende Flüssigkeit sich in offenen oder geschlossenen Gefäßen befindet, von der Menge gährender Substanz und von dem Wassergehalte derselben abhängig. Kleine Mengen bieten im Verhältniß zu ihrer Masse eine um so größere Oberfläche dar, und verlieren daher in derselben Zeit um so mehr Wärme an die Umgebung. Die größte Temperaturerhöhung wird man bei einer rasch verlaufenden Gährung, bei starkwandigen, die Wärme schlecht leitenden geschlossenen Gährungsbottichen, großen Massen gährender Flüssigkeit und bei einem die Energie der Gährung noch nicht beeinträchtigenden möglichst großen Zuckergehalte beobachten. Unter solchen Bedingungen kann sich die Temperatur leicht von 10° auf 30° erhöhen. Man darf unbedingt annehmen, daß die entwickelte Wärmemenge genau dem zersetzten Zuckerquantum correspondirt. Ein Maß für dieselbe hat man noch nicht gefunden; es würde, um dasselbe festzustellen, neben der eigentlich calorimetrischen Operation noch die durch das Gasförmigwerden von Kohlensäure gebundene Wärmemenge in Anschlag zu bringen sein.

§. 49. Es ist leicht begreiflich, daß bei einer gährenden Flüssigkeit Gewicht und Volum sich vermindern müsse, und zwar beides nicht in gleichem Verhältnisse, da der für den entschwundenen Zucker zurückbleibende Alkohol ein geringeres specifisches Gewicht hat als die übrige Flüssigkeit. Die Gewichtsverminderung geht aus der entweichenden Kohlensäure und dem verdunsteten Wasser hervor. Auf die genauen Ermittelungen des Verhältnisses, wonach in gährenden Flüssigkeiten dadurch, daß an die Stelle des zersetzten Zuckers der leichtere Alkohol tritt, das specifische Gewicht derselben sich nach Maßgabe der fortgesetzten Gährung vermindert, gründet sich Balling's Attenuationslehre. Die mit dem Fortgange der Gährung gleichen Schritt haltende Verminderung der Dichtigkeit oder der Saccharometer-Anzeige wird Verdünnung oder Attenuation genannt. Bei der saccharometrischen Prüfung der gegohrenen Flüssigkeit ist darauf zu achten, daß sie klar sei, was, wenn es nicht der Fall war, durch Filtriren erreicht wird, und daß vor der Prüfung die aufgelöste Kohlensäure durch heftiges Schütteln in einer während dem öfter gelüfteten Flasche entfernt werde. Zieht man von der ursprünglichen Saccharometer-Anzeige der in Gährung versetzten Flüssigkeit = p die gleichfalls in Saccharometer-Procenten ausgedrückte der gegohrenen Flüssigkeit = m ab, so heißt diese Differenz p — m, in Saccharometer-Procenten ausgedrückt, die scheinbare Attenuation. Die Zahl a, welche mit der scheinbaren Attenuation multiplicirt den in Gewichtsprocenten ausgedrückten Alkoholgehalt = A der gegohrenen Flüssigkeit als Produkt giebt, heißt Alkoholfactor für die scheinbare Attenuation. Es ist also $A = (p - m)\,a$, und der Werth des Factors a berechnet sich aus dem durch die Destillationsprobe gefundenen Alkoholgehalte der gegohrenen Flüssigkeit $= \frac{A}{p - m}$, läßt sich aber auch aus anderen gefundenen Zahlenverhältnissen durch Rechnung und mit jenem übereinstimmend finden; er ist abhängig von der in Gährung versetzten Zuckerart, von dem ursprünglichen Concentrationsgrade der zuckerhaltigen

Flüssigkeit und von dem Gährungsgrade derselben, letzteres insofern, als er erst in den späteren Gährungsstadien constant wird. Für Rohrzucker wechselt er je nach der ursprünglichen Concentration der Zuckerlösung von 5—30 Procent zwischen 0,4294 und 0,4810. Der Antheil V der ursprünglichen Saccharometer-Anzeige, welcher durch die Gährung der $= 1$ gesetzten zuckerhaltigen Flüssigkeit verschwunden ist, ist $= \frac{p - m}{p}$, und heißt der scheinbare Vergährungsgrad. Ist z. B. die ursprüngliche Saccharometer-Anzeige einer Zuckerlösung $p = 18$ Proc., die Saccharometer-Anzeige der gegohrenen Flüssigkeit $m = 3$ Proc., so ist $V = \frac{18 - 3}{18} = \frac{15}{18} = 0{,}833$, es sind also 0,833 der ursprünglichen Saccharometer-Anzeige durch die Gährung verschwunden oder 0,833 ist der scheinbare Vergährungsgrad der gegohrenen Flüssigkeit. Der scheinbare Vergährungsgrad wird größer als 1, wenn das spec. Gew. der gegohrenen Flüssigkeit kleiner als das des Wassers ist. Kennt man zwei von den drei Größen V, p und m, so läßt sich immer die dritte durch Rechnung finden. — Kocht man eine genau gewogene Menge einer gegohrenen und durch heftiges Schütteln in einer Flasche von ihrer Kohlensäure befreiten Flüssigkeit bis auf $^1/_3$ ihres Gewichtes ein, so verflüchtigt sich der Alkohol vollständig und es bleiben nur die festen Bestandtheile in der Flüssigkeit zurück; setzt man nun wieder so viel Wasser zu, daß das ursprüngliche Gewicht wieder hergestellt wird, und prüft man die (wenn es nöthig ist) durch Filtriren geklärte Flüssigkeit bei der für diese Versuche normalen Temperatur von 17,5° C. mit dem Saccharometer, so zeigen sich die so gefundenen Saccharometerprocente n größer als in der ungekochten Flüssigkeit, weil der durch das Kochen ausgetriebene leichtere Alkohol durch Wasser ersetzt ist. Subtrahirt man nun von der ursprünglichen Saccharometer-Anzeige der in Gährung versetzten Flüssigkeit $= p$ die der gekochten $= n$, so heißt diese Differenz $p - n$ die wirkliche Attenuation. Sie steht ebenso wie die scheinbare mit der durch die Gährung zersetzten Zuckermenge, sowie mit der Menge des dabei gebildeten Alkohols in gerader Proportion. Die Zahl b, welche mit der wirklichen Attenuation $p - n$ multiplicirt den Alkoholgehalt der gegohrenen Flüssigkeit in Gewichtsprocenten $= A$ giebt, heißt der Alkoholfactor für die wirkliche Attenuation, also $A = (p - n)b$, woraus, wenn der Alkoholgehalt A durch die Destillationsprobe ermittelt ist, man den Werth der Größe b bestimmen kann, denn $b = \frac{A}{p - n}$.

Die Bestimmung des Alkoholfactors für die wirkliche Attenuation läßt sich nach folgender Betrachtung durch Rechnung finden: 100 Gewichtstheile Zucker geben 51,111 Alkohol und 48,889 Kohlensäure. Bezeichnet man für 100 Gewichtstheile der gegohrenen Flüssigkeit die Menge des zersetzten Zuckers in Gewichtstheilen mit Z, die daraus erzeugten in der Flüssigkeit enthaltenen Gewichtstheile Alkohol mit A und die Gewichtstheile der dabei gebildeten Kohlensäure mit K, so ist also $Z = A + K$;

es ist nun $A = 51{,}111\ Z$ und $K = 48{,}889\ Z$. Hieraus berechnet sich $K = 0{,}9565\ A$, also $Z = A + 0{,}9565\ A$ oder $Z = 1{,}9565\ A$. — 100 Gewichtstheile gegohrener Zuckerlösung setzen zu ihrer Erzeugung eine Gewichtsmenge ursprünglicher ungegohrener Zuckerlösung $W = 100 + K$ voraus, also W auch $= 100 + 0{,}9565\ A$. Bezeichnet man den Zuckergehalt dieser Flüssigkeit in Gewichtsprocenten mit p, und den absoluten Gehalt an Zucker in W Gewichtstheilen Zuckerlösung mit Z^1, so ist $Z^1 = \frac{W \cdot p}{100}$ oder $= \left(\frac{100 + 0{,}9565\ A}{100}\right) p$. Wird der in 100 Gewichtstheilen der gegohrenen Flüssigkeit noch übrige Zuckergehalt mit n bezeichnet, so ist $Z^1 = Z + n$, also $Z + n = \left(\frac{100 + 0{,}9565\ A}{100}\right) p$, also $Z = \left(\frac{100 + 0{,}9565\ A}{100}\right) p - n$; da aber $Z = 1{,}9565\ A$ ist, so ist $1{,}9565\ A = \left(\frac{100 + 0{,}9565\ A}{100}\right) p - n$, und also A (der Alkoholgehalt in 100 Gewichtstheilen der gegohrenen Flüssigkeit) $= \frac{(p - n)\ 100}{195{,}65 - 0{,}9565\ p}$. Für jede einzelne Zuckerlösung ist die Größe p und folglich auch die Größe $\frac{100}{195{,}65 - 0{,}9565\ p}$ constant, nur der Werth von n ist bedingt durch den Vergährungsgrad der Flüssigkeit; es steht daher die gebildete Alkoholmenge mit der Differenz $p - n$, d. i. mit der wirklichen Attenuation, im geraden Verhältniß. Da ferner $A = (p - n)\ b$, so ist auch $(p - n)\ b = \frac{(p - n)\ 100}{195{,}65 - 0{,}9565\ p}$ und also der Alkoholfactor $b = \frac{100}{195{,}65 - 0{,}9565\ p}$. Dieser Alkoholfactor ist eine für jeden Vergährungsgrad derselben gährenden Flüssigkeit constante Größe, sein Werth ist aber abhängig von p, d. i. dem ursprünglichen Zuckergehalte der in Gährung versetzten Flüssigkeit, und muß mit p steigen. Bei zuckerhaltigen Flüssigkeiten, wobei neue Hefe gebildet oder ein schwerlösliches Salz abgeschieden wird, wie z. B. der Weinstein beim Weine, muß für die Berechnung des Alkoholfactors b auch auf den Antheil an der Attenuation Rücksicht genommen werden, welchen jene Stoffe bedingen. — Die Differenz der scheinbaren Attenuation $p - m$ von der wirklichen $p - n$ heißt Attenuationsdifferenz; bezeichnen wir sie mit D, so ist $D = (p - m) - (p - n) = n - m$; sie vergrößert sich mit fortschreitender Gährung, und steht sowohl mit beiden Attenuationen wie mit dem Alkoholgehalte der gegohrenen Flüssigkeit in geradem Verhältnisse. — Die Zahl, welche mit der Attenuationsdifferenz multiplicirt A d. i. den Alkoholgehalt der gegohrenen Flüssigkeit in 100 Gewichtstheilen derselben giebt, heißt der Alkoholfactor für die Attenuationsdifferenz und wird mit c bezeichnet, c ist also $= \frac{A}{n - m}$. Die beiden Saccha-

rometer-Anzeigen m (für die gegohrene entkohlensäuerte) und n (für die durch Kochen ihres Alkohols beraubte und nachher durch Wasser wieder auf das ursprüngliche Gewicht gebrachte Flüssigkeit) lassen sich bei jeder gegohrenen Flüssigkeit durch einen einfachen Versuch ermitteln. Ist daher der, ebenso durch Rechnung, wie durch Gährungs- und Destillations-Versuche zu findende Alkoholfactor c bekannt, so läßt sich mit Hülfe desselben aus der Attenuationsdifferenz der Alkoholgehalt in 100 Theilen der gegohrenen Flüssigkeit berechnen. — Die scheinbare Attenuation p — m durch die wirkliche p — n dividirt, giebt den Attenuations-Quotienten; wird derselbe mit q bezeichnet, so ist also $q = \frac{p - m}{p - n}$. Er zeigt an, um wie viel die scheinbare Attenuation größer ist als die wirkliche, und wird unmittelbar durch Gährungsversuche bestimmt, indem man die scheinbare und wirkliche Attenuation von 24 zu 24 Stunden während der fortschreitenden Gährung ermittelt.

Auf die Anwendung der oben dargelegten Verhältnisse, welche Balling „Attenuationsgesetze" nennt, gründet sich die saccharometrische Wein-, Bier- und Branntweinmaischprobe. Ueber die Verhältnisse der Alkoholfactoren und Attenuations-Quotienten für die Gährung von Zuckerlösungen von 5 bis 30 Procent Saccharometer-Anzeige, wobei keine Hefe oder Weinstein ꝛc. ausgeschieden wird, giebt nachstehende Tabelle nähere Auskunft.

Ursprüngliche Saccharometer-Anzeige der Zuckerlösung	Alkoholfactoren für die scheinbare Attenuation	Alkoholfactoren für die wirkliche Attenuation	Attenuations-Differenz	Attenuations-Quotienten	Werth von $\frac{c}{b}$
= p	= a	= b	= c	= q	
5	0,4294	0,5239	2,3813	1,220	4,545
6	0,4312	0,5265	2,3823	1,221	4,524
7	0,4330	0,5292	2,3837	1,222	4,504
8	0,4348	0,5319	2,3852	1,223	4,484
9	0,4367	0,5346	2,3866	1,224	4,464
10	0,4386	0,5373	2,3880	1,225	4,444
11	0,4405	0,5401	2,3898	1,226	4,424
12	0,4424	0,5429	2,3916	1,227	4,404
13	0,4444	0,5457	2,3934	1,228	4,385
14	0,4464	0,5486	2,3956	1,229	4,366
15	0,4484	0,5515	2,3978	1,230	4,347
16	0,4504	0,5545	2,4004	1,231	4,328
17	0,4524	0,5575	2,4030	1,232	4,310
18	0,4545	0,5605	2,4055	1,233	4,291
19	0,4566	0,5635	2,4081	1,234	4,273
20	0,4587	0,5665	2,4106	1,235	4,255
21	0,4608	0,5696	2,4135	1,236	4,237
22	0,4630	0,5727	2,4164	1,237	4,219

Ursprüngliche Saccharometer-Anzeige der Zuckerlösung	Alkoholfactoren für die scheinbare Attenuation	wirkliche Attenuation	Attenuations-Differenz	Attenuations-Quotienten	Werth von $\frac{c}{b}$
= p	= a	= b	= c	= q	
23	0,4652	0,5758	2,4193	1,238	4,201
24	0,4647	0,5790	2,4225	1,239	4,183
25	0,4696	0,5823	2,4262	1,240	4,166
26	0,4718	0,5856	2,4298	1,241	4,149
27	0,4741	0,5889	2,4334	1,242	4,132
28	0,4764	0,5922	2,4370	1,243	4,115
29	0,4787	0,5955	2,4406	1,244	4,098
30	0,4810	0,5989	2,4444	1,245	4,081

Folgendes Beispiel diene zum bessern Verständniß des Gebrauchs jener Zahlenverhältnisse. Eine gegohrene Zuckerlösung zeigte bei 17,5° C. am Saccharometer 1,300 Procent = m, nach dem Verkochen des Alkohols und Zurückführung durch Wasserzusatz auf das ursprüngliche Gewicht zeige sie bei derselben Temperatur 3,500 Proc. = n. Daraus berechnet sich die Attenuationsdifferenz D = 3,500 — 1,300 = 2,200. Setzen wir hiernach eine ursprüngliche Lösung mit mittlerem Zuckergehalte von etwa 12 Proc. voraus, welchem der Attenuations-Quotient q = 1,227 nach der Tabelle entspricht, so berechnet sich vorläufig für den Werth von $p = \left(\frac{2,200}{1,227 - 1}\right) + 3,50$ oder $\frac{2,200}{0,227} + 3,50 = 9,69 + 3,50 =$ 13,19 Proc. Diese Zahl entspricht dem ursprünglichen Zuckergehalt annäherungsweise. Einem Zuckergehalte von 13 Proc. entspricht aber der Attenuations-Quotient 1,228, woraus sich der wahre ursprüngliche Zuckergehalt der Flüssigkeit berechnet zu 13,149 Proc. Der diesem ursprünglichen Zuckergehalte der Flüssigkeit zukommende Alkoholfactor für die wirkliche Attenuation b ist nach der Tabelle 0,5457, folglich der wahre Alkoholgehalt der gegohrenen Flüssigkeit A = (13,149 — 3,500) 0,5457 = 5,265 Procent.

Da die Angaben des Saccharometers nicht immer ganz zuverlässig sind, so empfiehlt es sich, direct das specifische Gewicht der Flüssigkeit mittelst eines guten Aräometers oder der von dem Mechaniker Westphal in Celle construirten Wage, die sich der Bequemlichkeit ihrer Anwendung wegen sehr für diesen Zweck eignet, zu bestimmen und daraus nach einer vorliegenden Tabelle die zugehörigen saccharometrischen Procente zu finden. Eine solche, von Balling für reine Zuckerlösungen entworfene Tabelle mag hier mitgetheilt werden:

Gewichtsprocente Zucker	Spec. Gew. bei 17,5° C.	Gewichtsprocente Zucker	Spec. Gew. bei 17,5° C.	Gewichtsprocente Zucker	Spec. Gew. bei 17,5° C.
1	1,0040	26	1,1106	51	1,2385
2	1,0080	27	1,1153	52	1,2441
3	1,0120	28	1,1200	53	1,2497
4	1,0160	29	1,1247	54	1,2553
5	1,0200	30	1,1295	55	1,2610
6	1,0240	31	1,1343	56	1,2667
7	1,0281	32	1,1391	57	1,2725
8	1,0322	33	1,1440	58	1,2783
9	1,0363	34	1,1490	59	1,2841
10	1,0404	35	1,1540	60	1,2900
11	1,0446	36	1,1590	61	1,2959
12	1,0488	37	1,1641	62	1,3019
13	1,0530	38	1,1692	63	1,3079
14	1,0572	39	1,1743	64	1,3139
15	1,0614	40	1,1794	65	1,3199
16	1,0657	41	1,1846	66	1,3260
17	1,0700	42	1,1898	67	1,3321
18	1,0744	43	1,1951	68	1,3383
19	1,0788	44	1,2004	69	1,3445
20	1,0832	45	1,2057	70	1,3507
21	1,0877	46	1,2111	71	1,3570
22	1,0922	47	1,2165	72	1,3633
23	1,0967	48	1,2219	73	1,3696
24	1,1013	49	1,2274	74	1,3760
25	1,1059	50	1,2329	75	1,3824

§. 50. Die wichtigsten landwirthschaftlich-technischen Gewerbe, welche auf der Benutzung des alkoholischen Gährungsprocesses beruhen, sind: die Weinbereitung, die Bierbrauerei und die Branntweinbrennerei. Der diesem Lehrbuche gesteckte beschränkte Umfang erlaubt keine ausführliche theoretisch praktische Erläuterung über diese in den Betrieb der Landwirthschaft zum Theil tief eingreifenden Gewerbe. Es muß deshalb auf die diesen Gegenstand speciell behandelnden Schriften verwiesen werden, wie z. B. Otto, „Lehrbuch der rationellen Praxis der landwirthschaftlichen Gewerbe", Balling „Gährungschemie" ꝛc. Wir beschränken uns hier auf einen kurzen Abriß der auf diese Gewerbe bezüglichen Grundlagen.

Die Weinbereitung. Ohne nähere Bezeichnung versteht man unter Wein den durch alkoholische Gährung veränderten Saft der Weintraube. Im weiteren Sinne des Wortes umfaßt dasselbe aber auch alle übrigen durch Gährung umgewandelten Fruchtsäfte. Ist der darin enthaltene Zucker schon von vornherein Fruchtzucker, so sind zugleich die übrigen Bedingungen, durch welche solche Säfte von selbst in Gährung übergehen, und den Gährungsproceß ungestört durchmachen, darin vereinigt. Man unterwirft aber auch rohrzuckerhaltige Pflanzensäfte der

alkoholischen Gährung, um entweder ein weiniges Getränk daraus zu bereiten, oder auch zum Behufe der Alkoholgewinnung. Der Rohrzucker ist nicht direct gährungsfähig, wird es vielmehr erst in Folge seiner Umwandlung in Fruchtzucker; hierzu ist aber die Gegenwart von freier Säure erforderlich, welche den rohrzuckerhaltigen Pflanzensäften fehlt und außerdem bedarf es eines Zusatzes von Hefe. Dadurch wird die Bereitung weinartiger Flüssigkeiten aus solchen Säften erschwert, macht wenigstens einen vorbereitenden Proceß nothwendig. Dasselbe gilt auch von der Gährung der Milch, in welcher der an und für sich gleichfalls nicht gährungsfähige Milchzucker das alkoholerzeugende Material abgiebt. Die Bereitung des Weines aus Traubensaft ist von den ältesten Zeiten her bekannt. In der Bibel wird von Noah erzählt, daß er Wein gebaut habe; es ist also zugleich von der Cultur des Weinstockes die Rede, ohne welche auch noch jetzt nirgends die Weinbereitung geschieht, da der wildwachsende Weinstock keine brauchbaren Trauben liefert, vielmehr die Qualification der Weintrauben für die Weinbereitung von der Cultur des Weinstockes wesentlich abhängig ist. Das was die Cultur zu leisten im Stande ist, zeigt sich zunächst bedingt durch klimatische Verhältnisse. In Deutschland sind nur die südlichen und westlichen Theile zum lohnenden Weinbau geeignet und auch dort muß die Qualität des Ertrages günstiger Jahre ersetzen, was an durchschnittlicher Reichlichkeit des Ertrages in Folge oft wiederkehrender ungünstiger klimatischer Einwirkungen abgeht. Der Weinbau im mittleren Deutschland (Meißen, Naumburg, Grüneberg), so unentbehrlich er auch für die Gegenden, wo er einmal besteht, sein mag, und so große Sorgfalt auf ihn gerade hier verwendet wird, dürfte wohl niemals aufhören, mehr Gegenstand des Spottes als dankbarer Anerkennung zu sein. Als mittlere Temperatur während der Periode seines Wachsthums verlangt der Wein mindestens 15° C., und während der Sommermonate 18—19°. Gleich der diese Temperatur nicht erreichenden Sommerwärme wirkt auch die tropische Hitze nachtheilig; die wahrhaft lohnende Weincultur reicht also von der subtropischen Zone bis in den südlichen Theil der Zone des gemäßigten Klimas. Innerhalb dieser Grenzen wirkt größere Wärme auf vermehrten Zuckergehalt des Saftes, geringere Wärme auf Vermehrung der Säure; eine gewisse Menge der letzteren aber neben dem gehörigen Zuckergehalt, zugleich günstiger Einwirkung der Boden- und Feuchtigkeits-Verhältnisse, ferner der Varietätscharakter der Traube, sorgfältige Cultur und sachgemäße technische Behandlung bedingen den besonderen Werth unserer besseren vaterländischen Weine. Die Ernte der Weintrauben oder die Weinlese wird bis zu der Zeit hinausgeschoben, wo die Trauben den möglichst größten durch die Jahreswitterung erreichbaren Grad der Reife haben, ohne jedoch schon durch Nässe und Kälte der Gefahr des Faulens ausgesetzt zu sein. In wärmeren Ländern läßt man zur Erzielung gewisser Weine (Tokayer u. a.) die Trauben am Stocke oder abgeschnitten auf Stroh etwas eintrocknen, um concentrirteren Saft und ein entsprechend gehaltvolleres Gährungsprodukt zu bekommen. Außerdem werden bei der Lese noch alle diejenigen Regeln befolgt, welche sich ent-

weder allgemein auf die Erzielung eines möglichst werthvollen Produktes beziehen, oder darauf berechnet sind, durch besondere Auswahl der besten Trauben aus dem Erzeugnisse des Weinbergs einen vorzüglicheren Wein neben einem minder werthvollen zu gewinnen. — Die Abscheidung des Saftes aus den Trauben heißt das Keltern; den ausgekelterten Saft nennt man Most. Die Trauben werden entweder ganz verwendet, oder die Beeren allein, getrennt von den Kämmen, gekeltert. Das Keltern besteht in der doppelten Operation des Zerquetschens der Beeren und des eigentlichen Saftauspressens; beide Operationen können zu einer einzigen Arbeit vereinigt geschehen oder getrennt verrichtet werden: im ersteren Falle dient dazu der am Boden und an den Seiten durchlöcherte Tretbottich, welcher über der Gährkufe aufgestellt ist und in welchen die Trauben büttenweise geworfen werden; ein oder zwei Arbeiter zerstampfen die Trauben mit den Füßen; der Saft fließt durch die Löcher des Tretbottichs in die Gährkufe und bis letztere hinreichend gefüllt ist, wird mit dem Austreten neuer Portionen Trauben, nachdem jedesmal die Kämme und Hülsen der zuerst eingeschütteten entfernt sind, fortgefahren. Geschieht das Auspressen als besondere Arbeit, so kann das Zerdrücken der Trauben auch durch Treten mit den Füßen bewerkstelligt werden oder man bedient sich dazu hölzerner Keulen, auch wohl eines besonderen Quetschapparates mit geriffelten, nicht zu dicht zusammengestellten hölzernen Walzen, die sich um ihre Axe drehen und zwischen welchen die Trauben hindurchgehen. Als Presse dient meistens eine einfache hölzerne Schraubenpresse mit langem Hebel. Außer diesen einfachsten Pressen hat man andere von verschiedener Construction; auch bedient man sich mit Vortheil der Centrifugalapparate. Die Ausbeute an Most beträgt durchschnittlich 60 bis 70 Proc. vom Gewichte der Trauben. Außer dem eigentlichen Beerensafte kann der Most auch Bestandtheile aus den Hülsen und Kämmen aufnehmen, wenn man ihn eine Zeit lang mit denselben gähren läßt. Hiervon ist namentlich auch bei den Rothweinen der Farbstoff und der Gehalt an adstringirenden Bestandtheilen abhängig, welche aus den Hülsen extrahirt werden, während der eigentliche Saft, selbst rother Trauben, farblos ist. — Die Bestandtheile des Weinmostes (außer Wasser) sind: Fruchtzucker, stickstoffhaltige eiweiß- oder pflanzenleimartige Verbindungen, eine schleimige oder pectinartige Substanz, gefärbte, eigenthümlich aromatisch riechende und sonstige nicht genauer unterschiedene Stoffe, organische Säuren, darunter besonders Weinsteinsäure, entweder nur als saures Kalium-, theilweise auch Natrium- und Calcium-Salz, oder auch zum Theil frei; die unorganischen Bestandtheile, $^1/_4$ bis $^1/_2$ Proc. vom Gewichte des Mostes betragend, bestehen zum größten Theile aus Kalk und Phosphorsäure. Außer den eigentlich aufgelösten Substanzen enthält der Most auch fein zertheilte unlösliche Partikelchen aus dem Beerenfleische. Von den festen im Moste aufgelösten Stoffen ist der Traubenzucker (Fruchtzucker) der gegen die anderen weit überwiegende: seine Menge beträgt zwischen 10 und 30 Proc. Einen Ausdruck für die Gesammtmenge der aufgelösten Stoffe giebt das specifische Gewicht des Mostes oder dasselbe auf Saccharometerprocente übertragen. In

welchem Verhältnisse diese Gesammtmenge zu der Zucker- und Säuremenge steht, ersehen wir aus den hierauf bezüglichen Untersuchungen Fehling's über Traubenmoste der Jahrgänge 1848 und 1849 aus der Nähe von Stuttgart. Die Resultate sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt und die von Balling für die ursprünglich angegebenen Grade der Mostwage auf Saccharometerprocente übertragenen Zahlen darin aufgenommen:

Concentration des Mostes in Saccharometerprocenten	Gehalt des Mostes an	
	Zucker	Säuren
14,428	12,0	0,35
15,139	12,5	1,13
15,139	12,7	0,36
15,604	13,4	1,00
15,837	13,9	0,81
16,767	14,7	1,10
16,767	15,0	1,12
17,000	14,4	0,29
18,133	16,8	0,41
18,136	17,0	0,33
18,818	15,5	1,10
20,177	18,5	1,00
20,400	18,7	0,89
21,288	18,2	1,28
21,733	18,8	0,90
22,622	20,4	0,37
22,844	21,3	0,91
	21,3	1,10

Ueber den relativen Gehalt des Mostes an festen Bestandtheilen mag noch eine Analyse von drei verschiedenen reifen rheinischen Beeren aus dem Jahre 1868 angeführt werden. Der Saft dieser Beeren enthielt in 1000 Theilen:

Feste Bestandtheile . .	164,4	189,7	204,6
Zucker	149,9	162,4	174,0
Freie Säure	7,2	6,8	4,8
Asche	2,7	3,0	4,0
Letztere enthielt in 100 Theilen:			
Phosphorsäure	16,6	16,1	14,0
Kali	64,2	66,3	71,4
Magnesia	4,7	2,8	2,6

Den Zuckergehalt des Mostes kann man künstlich vermehren, entweder indem man geradezu Traubenzucker zusetzt, oder indem man einen Theil des Mostes eindampft und dabei die Säure theilweise durch Kalk vorsichtig neutralisirt, darauf von dem eingedickten Syrup, nachdem er erkaltet ist, und die Calciumsalze nebst Weinstein sich abgesetzt haben, dem zu verstärkenden Moste so viel zusetzt, daß der begehrte Concentrationsgrad erreicht wird. Es ist viel darüber gestritten worden, ob diese

Behandlung des Weines, welche man (nach dem früher besonders dafür wirkenden französischen Chemiker Chaptal) Chaptalisiren nennt, eine Verfälschung sei. Die Frage läßt sich wissenschaftlich nicht entscheiden, sondern verlangt zur richtigen Beurtheilung den Standpunkt des Handelsverkehrs oder einer Vereinbarung über bestimmte das Urtheil motivirende Grundsätze. Der Zusatz von Traubenzucker zu saurem Most wird nach Gall (dessen Schrift „über Darstellung sehr guter Mittelweine aus unreifen Trauben" das Technische dieses Gegenstandes ausführlich behandelt) als Gallisiren bezeichnet. Petiot läßt die Trestern, welche noch bouquetbildende Substanzen enthalten, mit Zuckerlösung gähren und erzeugt dadurch noch einen trinkbaren Wein (petiotisirter Wein).

Die zur Einleitung des Gährungsprocesses nöthige Berührung mit der Luft erfährt der Most schon während des Kelterns. Da die Gährung ohne Hefezusatz erfolgt, so können die Keime der Hefepilze nur durch die Luft zu dem Moste gelangen; die nöthige Berührung mit der Luft wird dadurch erreicht, daß man den Wein mit breiten Schaufeln umrührt oder vermittelst eines Blasebalges Luft hindurchtreibt ꝛc. Die Gährgefäße sind hölzerne Bottiche, deren kubischer Inhalt mindestens $^1/_{10}$ größer ist, als dem eingefüllten Most-Quantum entspricht, damit für das Steigen der Flüssigkeit bei der Gährung der gehörige Raum bleibe. Statt der hölzernen werden auch steinerne Gährungsgefäße angewandt; erstere sind im Allgemeinen vorzuziehen, weil sie bessere Reinigung gestatten. Ob die Bottiche am besten ganz offen sind, und die Luft zu der Oberfläche der gährenden Flüssigkeit frei hinzutreten dürfe, oder zweckmäßiger ganz abzuhalten sei, indem man luftdicht schließende Deckel auflegt, in deren Mitte sich nur ein zur Ableitung der Kohlensäure dienendes und unter Wasser mündendes Rohr befindet, ist eine von den viel sowohl wissenschaftlich erörterten als praktisch durchexperimentirten Fragen, auf welche ein einfaches Ja oder Nein nicht paßt, da je nach Umständen das eine oder das andere richtiger sein kann. Die Luft muß unbedingt abgehalten werden, wo irgend Disposition zur Essigbildung vorhanden ist, möge diese durch hohe Lufttemperatur oder fehlerhafte Beschaffenheit des Mostes hervorgebracht sein. Für den Zutritt der Luft hat man besonders diejenigen Argumente geltend gemacht, wonach auch die Behandlung des Bieres bei der Untergährung motivirt wird. Der Charakter der Weingährung ist allerdings derjenige der Untergährung, es ist aber keineswegs als entschieden anzusehen, daß diese durch Aufnahme von Sauerstoff Seitens der gährenden Flüssigkeit ihren normalen Typus annehme. Die Zeitdauer der Gährung richtet sich hauptsächlich nach der Temperatur und letztere ist theils von der Luftwärme in dem Local, theils von den Bedingungen abhängig, welche auf die durch den Gährungsproceß selbst erzeugte Wärme Bezug haben. Unter den gewöhnlichen Umständen dauert der Proceß 6 bis 10 Tage. Die bei der Gährung ausgeschiedene Hefe bildet zugleich mit Weinstein (der mit zunehmendem Alkoholgehalte weniger löslich wird), den im Moste suspendirt gewesenen festen Stoffen, Farbstoff ꝛc., einen braungelben schlammigen Bodensatz; ihre Menge fand man bei einem Versuche = 1,09 Proc. im breiigen Zustande, oder auf trockne

Substanz zurückgeführt 0,36 Proc. vom Gewichte des (21 Saccharometergrade haltenden) Mostes, entsprechend 4 Proc. vom Gewichte des erzeugten Alkohols. Haben die Gährungserscheinungen in dem Gährbottich aufgehört oder sind sie auf ein Minimum zurückgesunken, so ist die Gährung darum noch nicht als vollendet anzusehen, sondern nur das erste und Haupt-Stadium derselben beendigt. — Man bringt den Wein alsdann getrennt von dem hefigen Bodensatze auf große Stückfässer aus Eichenholz, in welchen er die langsamere und lange dauernde Nachgährung durchläuft, indem er dabei vor dem Zutritte der Luft geschützt erhalten wird. Die Abscheidung von Hefe und Weinstein, letzterer als dünne krystallinische Kruste und die innere Fläche des Fasses überkleidend, setzt sich fort zugleich mit allen chemischen Veränderungen, welche dem alkoholischen Gährungsprocesse eigenthümlich sind oder ihn begleiten, und es vollendet sich die Klärung des Weines. — Wenn die Nachgährung beendigt ist, wird der Wein auf Lagerfässer klar abgestochen, und vollendet auf denselben, vor Luftzutritt sorgfältig geschützt, nach und nach diejenigen bis jetzt noch wenig erforschten chemischen Vorgänge, durch welche sich das Bouquet entwickelt, indem der Alkohol und die übrigen Bestandtheile auf einander einwirken. Aus dem Holze der Fässer löst er Gerbstoff und färbende Substanzen auf und durch die Poren des Holzes verdunstet beständig Wasser, während Alkohol, Salz ꝛc. diesem Wasserverluste entsprechend sich immer mehr in dem Weine concentriren, da man, um die Fässer spundvoll zu erhalten, den Volumverlust durch Wein derselben Art ersetzt.

Die moussirenden Weine, unter welchen der Champagner der vorzüglichste ist, verdanken ihre Eigenthümlichkeit der Art und Weise, wie sie bei der Nachgährung in verschlossenen Flaschen dahin behandelt werden, daß die durch den Gährungsproceß entstehende Kohlensäure nicht entweichen kann, die Hefe aber und andere unlösliche Stoffe, welche sich zugleich bilden, aus der Flasche entfernt werden, ohne daß der Wein die (im freien Zustande) sein mehrfaches Volum betragende Kohlensäure dabei verliert. Die in der Champagne wachsenden Weine eignen sich ganz besonders zu Schaumwein, weil sie an und für sich fein und wohlschmeckend, dabei aber nicht zu gehaltvoll sind, um für eine kräftige Nachgährung disponirt zu sein. Bei der Lese der Trauben verfährt man mit großer Auswahl, und keltert mit der Vorsicht, daß der unter schwachem Drucke aus der Presse zuerst abfließende Most gesondert aufgefangen wird. Nachdem dieser Most 1 bis 1½ Tage lang in Kufen gestanden und sich von den Unreinigkeiten abgeklärt hat, kommt er auf Fässer, aus deren Spund die Hefe abfließt und in welchen er die Hauptgährung durchmacht. Ist dieselbe beendet, so läßt man den Wein noch einige Zeit lagern, versetzt ihn in einem möglichst kühlen Raume, zum Zwecke des Schönens, d. i. der Fällung von Gerbsäure, Pflanzenleim und der eine schwache Trübung bewirkenden festen Substanzen, mit Hausenblaselösung (½ Loth Hausenblase auf 100 Flaschen), fügt statt des nicht mehr in hinreichender Menge vorhandenen Zuckers eine Auflösung von 3 Volum-Procenten einer Zuckerlösung zu, welche aus gleichen Theilen reinen Zuckers und Wein bereitet ist, füllt ihn in die bekannten

starkwandigen Flaschen, in welchen bei einer Temperatur von etwa 20° C. die Nachgährung alsbald beginnt, was man an der Trübung und dem Hefeabsatz, welcher sich bildet, auch am Zerspringen einer Anzahl der mit fest aufgesetztem Korke verschlossenen Flaschen, bemerkt. Die Flaschen kommen, wenn die Abscheidung von Hefe aufgehört hat, in einen kühleren Raum, werden hier auf Brettern, den Hals nach unten gekehrt, aufgestellt, und durch öfter wiederholte Erschütterung wird bewirkt, daß die Hefe sich im Halse unmittelbar über dem Pfropfen ansammelt; es wird dann, während die Flaschen die umgekehrte Stellung behalten, der Pfropf so weit gelüftet, daß der Kohlensäuredunst die Hefe herausstoßen kann, diese Procedur und das mit einer besondern Vorrichtung bewirkte Auffüllen noch einmal wiederholt, darauf das luftdichte Zupfropfen, Bedrahten des Pfropfens und seine Ueberkleidung mit Harz oder Stanniol bewerkstelligt. Die ganze Behandlung des moussirenden Weins, bis er verkäuflich ist, dauert $1\frac{1}{2}$ bis 2 Jahre. Seine Haltbarkeit beruht darauf, daß, wie es bei den süßen Weinen wärmerer Klimate der Fall ist, die der Verwandlung in fermentartig wirkende Stoffe fähigen Bestandtheile des Weines ein hinreichendes Quantum Zucker zur Seite hatten, um durch dessen Gährung in Form von Hefe vollständig ausgeschieden zu werden; es muß also immer noch etwas unzersetzter Zucker übrig geblieben sein, und würde die fortgesetzte saccharometrische Prüfung des gährenden Mostes mit Anwendung der Attenuationsverhältnisse für die Champagnerfabrikation sehr zu empfehlen sein.

Die Zusammensetzung des Weines ist nun, was seine Hauptbestandtheile betrifft, bekannt; von den in geringerer Menge darin enthaltenen Stoffen, welche den feineren Theil des Bouquets ausmachen, und für seinen Werth so sehr entscheiden, hat die chemische Untersuchung bisher keine Auskunft geben können. Daß der Wein außer Wasser, Alkohol, Weinstein, freier Weinsteinsäure und Citronensäure, unzersetztem Zucker, stickstoffhaltiger fermentbildender Substanz, Gerbstoff, Farbstoff und den unorganischen Bestandtheilen, welche Stoffe sämmtlich durch Reagentien mehr oder weniger leicht nachzuweisen und genau zu unterscheiden sind, noch besondere den Geruch und Geschmack afficirende organische Substanzen enthalten müsse, sagt uns aber unser Geschmacks- und Geruchs-Sinn; denn ein aus den zuerst genannten Stoffen zusammengesetztes Gemisch würde Niemand für Wein halten. Durch den Versuch, aus den flüchtigen Bestandtheilen des Weines den Stoff abzuscheiden, welcher den specifischen Weingeruch bedingt, gelangten Liebig und Pelouze zur Entdeckung des Oenanthäthers. Dieser Stoff wird durch Destillation großer Mengen Wein oder von Weinhefe mit Wasser gewonnen, wobei er zuletzt übergeht; er ist eine leicht bewegliche, stark nach Wein riechende, aber unangenehm schmeckende Flüssigkeit, in Wasser fast gar nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich, siedet bei 224°. Die Menge dieses Aethers scheint nicht mehr als $\frac{1}{40000}$ vom Gewichte des Weines zu betragen. Er gehört wahrscheinlich geringen und guten Weinsorten in gleicher Weise an, und findet sich in Quantitäten darin, welche bei werthvolleren Weinen nicht größer oder kleiner sind als bei geringeren. Der in jeder Weinsorte verschiedene feinere Theil des Bouquets, welcher

sich der Untersuchung entzieht (nach der Destillation des Weines findet man ihn weder in dem Destillate noch in dem Rückstande), entsteht ebenso wie der Oenanthäther erst durch die Gährung und besteht wahrscheinlich aus zusammengesetzten Aethern. Wesentlich verschieden davon sind gewisse aromatische Bestandtheile der frischen Trauben, z. B. das charakteristische Arom des Muskateller-Weines, welches sich auch in der Salvia Sclarea findet. — Durch vergleichende Untersuchung verschiedener Weine auf ihren reellen Gehalt an Alkohol, Verdampfungsrückstand (Extract) und Säure ist man bemüht gewesen, die chemische Analyse für die objective Feststellung des Werthunterschiedes der Weine nutzbar zu machen, und hat bald den Alkoholgehalt, bald die geringere Säuremenge, bald den geringeren Gehalt an Zucker und übrigen Extractbestandtheileu neben vermindertem Säuregehalt als praktisch brauchbaren Maßstab für die Güte und den Werth der Weine aufzufinden geglaubt. Es läßt sich nicht leugnen, daß zwischen diesen Zusammensetzungsverhältnissen und den nur durch die Zunge zu erkennenden Unterschieden ein gewisser Zusammenhang bestehen mag, und daß Untersuchungen auf jene Hauptbestandtheile einen ebenso werthvollen Beitrag zur Werthbestimmung der Weine abgeben, wie saccharometrische Prüfungen des Mostes über die Güte der Trauben entscheiden helfen. Außerdem sind solche Untersuchungen aber schon darum eine verdienstliche Aufgabe für den Chemiker, weil ohne dieselben sichere Grundlagen zu einem Urtheile über die Bedeutung des Weines als belebendes und kräftigendes, bei Mißbrauch verderblich auf unsern Organismus wirkendes Getränk nicht zu gewinnen sein würden. — Dem Alkoholgehalte nach kann man Weine, welche über 10 Gewichtsprocente Alkohol enthalten, zu den schwereren, diejenigen, deren Alkoholprocente unter 7,5 betragen, zu den leichteren zählen. Die berauschende Wirkung scheint aber nicht ausschließlich von Alkohol herzurühren, sondern durch das Zusammenwirken desselben mit den Extract- und Bouquetbestandtheilen sehr modificirt zu sein. Der Extractgehalt vermindert sich bei einem und demselben Weine mit fortgesetzter Gährung, ist daher bei jungen Weinen immer zu groß, um den Werth der betreffenden Weinsorte bezeichnen helfen zu können. In älteren völlig ausgegohrenen Rhein- und Moselweinen fand Lüdersdorff etwas über oder unter 2 Proc., Fresenius in 4 Sorten junger Rheingauweine von 4,2 bis 10,5 Proc. Extract; in Ausbruchweinen, z. B. Tokayer, steigt er bis über 20 Proc. — Die Süßigkeit der Weine wird zuweilen durch Glycerin erhöht, von dem in österreichischen Weinen 2,6 Proc. vorkommen; mit dem Alter verschwindet der Glyceringehalt allmälig. Das Glycerin wird den Weinen jetzt häufig zugesetzt (Scheelisiren), wie ja bekanntlich die künstliche Weinfabrikation sich leider zu einer sehr ausgedehnten Industrie entwickelt hat. — Die Säuremenge (Weinsäure) schwankt zwischen 0,2 und 0,7; bei südlichen Weinen wird sie sehr klein.

§. 51. Die Bierbrauerei. Auf der Umwandlung der in mehligen Früchten enthaltenen Stärke in Zucker durch Diastase (s. weiter unten beim Artikel: Stärke) beruht die Möglichkeit, aus Getreide zuckerhaltige Extracte zu bereiten, welche der alkoholischen Gährung fähig sind. Das

Bier ist ein auf diese Weise dargestelltes geistiges Getränk, dessen Bereitung, obgleich unzweifelhaft späteren Ursprungs als der Wein, doch schon im fernsten Alterthume und bei verschiedenen Völkerschaften aller Erdtheile bekannt war. Die Entdecker Amerikas berichten von einer Art Maisbier, welches sie bei den Peruanern fanden, Mungo Park von einem Hirsebier im Innern Afrikas; in China ist ein aus Reis dargestelltes Getränk dieser Art seit den ältesten Zeiten bekannt, in Ostindien wird es aus demselben Material bereitet. Diodor von Sicilien berichtet, daß Osiris (gegen 2000 Jahre v. Chr.) in Aegypten das Bier als Stellvertreter des Weines eingeführt habe. Den alten Griechen ist es nach dem Zeugnisse von Archilogus (720 v. Chr.), Aeschylus und Sophokles gleichfalls bekannt gewesen. Bei den Römern und Galliern hieß es Cerevisia (von Ceres und vis, also „Kraft aus Getreide"). Tacitus sagt aus, daß die alten Deutschen aus Gerste ein weinartiges Getränk bereiteten. Von welcher Qualität das den Römern bekannte Bier gewesen sein mag, läßt sich aus einem griechischen Spottgedicht des Kaisers Julian beurtheilen, worin er das Bier dem Wein gegenüberstellt, und ihm zuruft: „Jupiters Sohn (Bacchus) hat einen so süßen Geruch wie Nektar, der deinige ist wie von einem Bock". Der als Erfinder des Bieres gepriesene König von Flandern und Brabant Gambrinus oder Gambrinius ist eine mythische Person aus alten Zunftbüchern.

Zu den bierähnlichen Erzeugnissen, welche in älteren Zeiten aus mehligen Früchten bereitet wurden, ist wahrscheinlich, ähnlich wie der Kwas jetzt noch bei den Russen, das Bucha in Oberägypten zubereitet wird, nur ungemalztes Getreide verwendet worden, und haben dieselben daher neben vieler Milchsäure wenig Alkohol enthalten. Statt anderweitigen Gewürzes, welches früher als Zuthat zur Verbesserung des Geschmackes und um der Haltbarkeit willen diente, ist in Deutschland seit der Mitte des 9. Jahrhunderts der Hopfen in Gebrauch gekommen.

Nach der zum Bierbrauen verwendeten Getreideart, nach dem stärkeren oder schwächeren Zusatze von Hopfen, nach dem Gehalte an Alkohol, Extractsubstanz und Kohlensäure, nach der Farbe, dem Alter, der Dauerhaftigkeit, nach der Art des Brauens ꝛc. lassen sich unzählige Arten von Bier unterscheiden. Die besonderen Bezeichnungen der einzelnen Biere beziehen sich theils auf diese seine Beschaffenheit bedingenden Umstände, theils sind sie von den Ländern und Orten entnommen, wo beim Brauen nach bestimmten unabänderlichen Normen verfahren wird. Von den Getreidearten wird überwiegend Gerste, minder häufig Weizen, auch wohl Hafer zum Brauen verwendet. Die Stärke der Biere, d. i. ihr Gehalt an Alkohol und Extract, ist von dem Verhältniß des zu einem großen Quantum Bier verbrauchten Malzes, von der Güte des letzteren und der mehr oder minder vollständigen Ausnutzung seiner Bestandtheile abhängig. Der mehr oder minder aromatisch bittere Geschmack rührt von der Menge, Qualität und Behandlung des verbrauchten Hopfens her. Die Farbe ist bedingt durch die Art der Darrung des Malzes und der Zeitdauer des Würzekochens. Das Alter und die Haltbarkeit ist bei einzelnen

Bieren schon durch die Bezeichnung „Lagerbier" ausgedrückt, die Art des Brauens u. a. durch die Ausdrücke „obergährig" und „untergährig". Wenn in Deutschland das „Bayerische Bier" eine immer größere Verbreitung gefunden hat, so beruht dies nicht auf einer durch das Gesetz der Mode dictirten Nachahmung, sondern einfach darauf, daß dort früher als in den meisten übrigen deutschen Ländern ein durchaus gutes, d. i. wohlschmeckendes, haltbares und dem Organismus zuträgliches Bier nach technischen Grundsätzen gebraut worden ist, welche sich allenthalben, wo man sie befolgte, bewährt haben.

Das zunächst wichtigste Geschäft des Brauens ist die Malzbereitung. Das Malz ist das Hauptmaterial zum Bierbrauen, und von seiner Güte das Gelingen des Processes in Bezug auf Gehalt und Qualität des Bieres wesentlich abhängig. Ohne auf andere Getreidearten weitere Rücksicht zu nehmen, soll hier nur von der Gerste und ihrer Verarbeitung zu Malz die Rede sein. Lermer fand trockene Gerste folgendermaßen zusammengesetzt:

Stärkemehl	63,43
Eiweißstoffe	16,25
Dextrin	6,64
Fettes Oel	3,08
Gerbsäure und Bitterstoff . .	Spuren
Cellulose	7,10
Asche und sonstige Bestandtheile	3,15

Da das Malzen weiter nichts als ein richtig geleiteter und zur rechten Zeit unterbrochener Keimungsproceß ist, und zugleich das gleichartige Fortschreiten desselben in allen Theilen einer Gerstenquantität, welche dieser Operation unterworfen wird, nothwendig erscheint, so ergiebt sich daraus als Anforderung an die zur Malzbereitung bestimmte Gerste, daß sie unkrautfrei, von gesunder gleichförmiger und keimfähiger Beschaffenheit sei. Außerdem zieht man zur Malzbereitung eine Gerste vor, welche ein volles mehliges Korn darbietet, und von welcher man sich wo möglich vergewissert hat, daß sie nicht auf zu stark gedüngtem Boden gewachsen sei. Zum Keimen ist bei der Gerste ebenso wie bei jedem andern Pflanzensamen erforderlich: Feuchtigkeit, Zutritt von Sauerstoff und ein gewisser Wärmegrad. Diesen Bedingungen muß also bei der Malzbereitung entsprochen und zugleich müssen sie, namentlich die Wärme, möglichst genau auf das richtige Maß gebracht und darauf erhalten werden. Der Luftzutritt kann insoweit völlig unbeschränkt sein, als er nicht eine Austrocknung der im Wachsen begriffenen jungen Wurzelorgane bewirkt. Das zum Keimen nöthige Wasser empfängt die Gerste durch den ersten Theil der Malzoperation, welchen man das Einquellen oder Weichen nennt. Bevor aber das Malz zu diesem Zwecke in die Quellbottiche kommt, wird es möglichst sorgfältig von Staub und andern fremden Beimengungen befreit, zu welchem Zwecke besondere Maschinen, unter denen sich die Sortir-Maschine von Schwalbe & Sohn in Chemnitz besonders gut bewährt, benutzt werden. In die Quellbottiche gießt man nun zuerst das nöthige Wasser und schüttet dann

nach und nach unter Umrühren die Gerste hinein, damit die Spreu und die tauben Körner, welche zur Säuerung und Fäulniß Veranlassung geben würden, und welche ihres geringeren specifischen Gewichtes wegen oben auf schwimmen, entfernt werden können. Die Gerste muß ganz vom Wasser bedeckt und der Bottich geräumig genug sein (auf 1 Hektoliter 0,13 Cubikmeter Raum), um zugleich der beim Anquellen der Gerste stattfindenden Volumsvermehrung zu entsprechen. Indem Wasser in das Korn eindringt, wird aus diesem, namentlich aus der Hülse, ein Theil der löslichen Stoffe extrahirt, wovon das Einweichwasser sich gelblich färbt. Dasselbe muß daher während des Quellens ein paar Mal abgelassen und durch frisches ersetzt werden. Auch kann man, wie schon Ende vorigen Jahrhunderts von Paupier empfohlen wurde, zweckmäßig das Wasser fortwährend zu- und abfließen lassen. Außerdem ist es ganz vortheilhaft, nach dem Abfließen des Wassers die Körner einige Stunden ohne Wasser stehen zu lassen, damit sie einige Zeit mit der Luft in Berührung kommen. Das Weichen wird so lange fortgesetzt, bis die Gerste gleichmäßig durchweicht ist, d. h. nicht bis zum Milchigwerden des Korns, sondern etwa so weit, daß, wenn die Spitze abgebrochen ist, sich mit dem Korn auf einer rauhen Fläche ein kreideartiger Strich machen läßt, oder bis das mit einem Messer durchschnittene Korn in der Mitte noch einen trocknen weißen Kern zeigt. Dieser Zeitpunkt ist bei einer Temperatur von 15° C. (welche sich als die hierfür günstigste zeigt) nach etwa zwei- bis dreimal vierundzwanzig Stunden eingetreten, und die Gerste enthält nun, ohne daß bis dahin die Keimungsfähigkeit beeinträchtigt wurde, gerade diejenige Menge von Wasser, welche zur Entwickelung des Keimens, soweit sie zur Malzbereitung vorschreiten soll, nothwendig ist. Die Menge des aufgenommenen Wassers oder die dadurch bewirkte Gewichtsvermehrung beträgt bei kleiner Gerste ungefähr 54, bei großer 52 Proc. Das Volumen hat sich bei kleiner Gerste um 44, bei großer um 47,5 Proc. vermehrt. Nachdem das Wasser abgelassen und der adhärirende Schleim abgespült ist, läßt man das letzte Wasser noch 2 bis 3 Stunden abtropfen; das Getreide, welches nun Quellmalz heißt, kommt sodann auf die Keimtenne, so nennt man den gewöhnlich im Souterrain befindlichen und mit gebrannten Steinen ausgelegten Platz, wo der Keimungsproceß vor sich gehen soll. Je gleichmäßiger die Temperatur in diesem Raume ist, um so leichter läßt sich der Keimungsproceß überwachen, da derselbe in der Schnelligkeit seines Fortschreitens hauptsächlich von dem auf das Samenkorn einwirkenden Wärmegrade abhängig ist. Die Luft in dem Raume der Keimtenne darf nicht dumpfig, aber auch nicht zu trocken sein; letzteres ist in der Regel ohnedies nicht der Fall, und stände nur bei zu starkem Luftwechsel zu befürchten. Das zum Keimen nöthige Sauerstoffgas empfängt das Malz hinreichend aus der umgebenden Luft, und es bedarf dazu keiner anderweitigen Hülfeleistung, als welche sich schon aus der Nothwendigkeit ergiebt, der zu starken Erhitzung durch Umarbeitung der Malzhaufen vorzubeugen. Durch dieselbe Ursache wird auch das beim Keimen sich bildende und der Fortsetzung desselben hinderliche Kohlensäuregas

entfernt. — Was die der Keimentwickelung günstigste Temperatur betrifft, so darf man annehmen, daß sie zwischen 15 und 18° C. liegt. Die Gerste keimt zwar noch bei 6 und 7°, aber diese geringe Wärme ist schon darum nicht für die Malzbereitung anzuwenden, weil dadurch der Proceß auf eine den ökonomischen Vortheil zu sehr benachtheiligende Weise verlangsamt wird. Er darf aber ebenso wenig durch zu hohe Steigerung der Temperatur über das richtige Maß beschleunigt werden, weil dies nur auf Kosten der Qualität des Malzes geschieht. — Zuerst formt man aus dem Quellmalze einen Haufen von 2 Fuß Höhe, wenn nämlich die Temperatur der Luft in dem Raume gegen 15° C. beträgt; ist sie höher, so formt man den Haufen niedriger, jedoch nicht unter 1 Fuß; ebenso würde eine entsprechende Erhöhung desselben über 2 Fuß und allenfalls eine Bedeckung mit Säcken nöthig sein, wenn die Temperatur nur 5 bis 10° betragen sollte. In dem so zusammengehäuften Quellmalze tritt alsbald in Folge der das erwachende Leben begleitenden chemischen Processe eine Erwärmung ein; ist dieselbe bei 15° Wärme des Locals nach etwa 12 Stunden auf 18°, oder bei niedrigerer Temperatur und durch dieselbe verzögert auf 20° gestiegen, so muß der Haufen umgestochen werden, wobei besonders darauf Rücksicht genommen wird, daß der zuvor oben und an den Seiten liegende Theil des Malzes nach innen und nach der Mitte zu liegen komme. Das Umstechen erfordert, um den Zweck der gleichmäßigen Durcheinanderarbeitung des Haufens zu erfüllen, große und nur durch lange Uebung zu erreichende Geschicklichkeit in Handhabung der dabei als Werkzeug dienenden hölzernen Malzschippe. Dieselbe Arbeit wiederholt sich bei den folgenden Umformungen, und wird dabei immer wieder die Rücksicht beobachtet, daß die verschiedenen Partien ihre Plätze gegen einander vertauschen. Die Temperatur, welche nach dem ersten Umstechen auf die des Locales gesunken war, erhöht sich alsbald wieder, und hierdurch wird nun aus dem Innern der zu größerer Lebensthätigkeit angeregten Malzkeime heraus eine Verdunstung von Wasser bewirkt, welches, indem es sich tropfbar flüssig verdichtet, das Schwitzen des Malzes bedingt. Zugleich entwickelt sich ein eigenthümlicher obstartiger Geruch, und es beginnt sich das erste Wurzelfäserchen als eine an dem Keimende hervortretende weiße Spitze zu zeigen — das Malz spitzt. Sobald diese Zeichen eingetreten sind, ist sogleich ein neues Umstechen nöthig, und entsprechend der rascher fortschreitenden Neigung des Malzes sich zu erwärmen, die Umformung desselben zu einem niedrigeren (etwa 6 bis 8 Zoll oder bei höherer Temperatur 4—6 Zoll hohen) Keimbeete nöthig. In demselben liegt das Malz, bis die jetzt sich noch rascher entwickelnde Temperatur in der Mitte auf 18° gestiegen ist, worauf ein auf 5 Zoll erniedrigtes neues Beet geformt wird. Die Keimentwickelung schreitet in dieser Zeit rasch vor, und wird auch durch Ermäßigung der Temperatur nicht mehr gehemmt; neben dem zuerst hervortretenden Wurzelfaden kommen noch zwei kürzere zum Vorschein, während der sich zur ersten Blattanlage entwickelnde Theil des Keimes, die Plumula, bei der Gerste von dem Embryo-Ende aus unter der Hülse fortwächst, und darum nicht bemerkt

wird, weil, ehe er an dem andern Ende zum Vorschein kommt, die Keimentwickelung unterbrochen wird. Der Hafer verhält sich in dieser Beziehung ähnlich wie die Gerste, bei Roggen und Weizen dagegen zeigt sich die Plumula oder Blattanlage zugleich mit dem Würzelchen an dem Keimkörperende des Samenkorns. Es wird allgemein angenommen, daß das Licht die Plumula rascher hervorlocke, als im Interesse der Güte des Malzes wünschenswerth ist, und daß überhaupt die erste Periode des Keimens besser unter Abschluß des Lichtes stattfinde; diese Ansicht hat jedoch in ihrer Anwendung auf die Malzbereitung mehr in so weit Geltung, als der Keimungsproceß sich nicht so weit fortsetzen darf, bis das Licht auf die zum Vorschein kommende Plumula einwirken kann, weil damit zugleich eine rasche Aufzehrung der im Albumen niedergelegten organischen Substanzen beginnt, und die Diastase ihre Wirksamkeit verliert, außerdem auch neue Verbindungen entstehen, welche den Geschmack und die Haltbarkeit des Bieres beeinträchtigen. — Das fernere Fortwachsen des Malzes wird mit den besonderen Rücksichten überwacht, daß die Temperatur im Innern der Keimbeete sich nur wenig über 15° C. erhöht, und jedesmal, wenn dies der Fall ist, oder eine ungleichmäßige Entwickelung der Wurzelfäden in den verschiedenen Theilen des bearbeiteten Malzes wahrgenommen wird, eine Umwendung desselben geschieht. Mit besonderer Aufmerksamkeit ist die Beschaffenheit der Würzelchen zu überwachen: sie dürfen kein dürftiges Ansehen darbieten oder wohl gar an den Spitzen vertrocknen, doch darf der mittlere Wurzelfaden an den einzelnen Samenkörnern in seiner Entwickelung den seitlichen nicht zu sehr vorauseilen. Das Absterben der Spitzen ist gewöhnlich eine Folge zu starker Austrocknung oder mechanischer Verletzung; dem ersteren Uebelstande, welcher jedoch in der Regel nicht eintreten soll, begegnet man durch vorsichtiges Ueberbrausen des Malzhaufens mit Wasser von der Temperatur, wie sie gerade in dem Malze ist. Bei gehörig verlangsamtem Wachsthume vermehrt sich die Zahl der Wurzelfäden an jedem Malzkorne auf 5 bis 6, und die später hervorgetretenen kommen in der Länge, welche sie erreichen, den zuerst entwickelten nahe, während bei einem beschleunigten Wachsen die Zahl kleiner ist und die mittleren vorauseilen. Haben die Wurzeln ungefähr die Länge des Kornes erreicht, so krümmen sie sich, und es geht daraus eine Verfilzung des Malzes hervor, welche die Auseinandertheilung beim Umsetzen der Keimbeete erschwert, und nur durch häufige Bearbeitung beschränkt werden kann. Das richtige Ziel des Wachsens darf als erreicht angesehen werden, wenn die Wurzeln die $1\frac{1}{2}$ fache Länge des Kornes haben: aus vergleichenden Versuchen weiß man, daß dann die Menge der Diastase am größten ist; durch fortgesetztes Wachsen würde die Diastase sich nicht vermehren, sondern nur ein Theil der Stärke im Albumen des Samenkorns ohne Noth aufgezehrt, also entsprechend der Gehalt des Malzes an werthvoller und für die Alkoholerzeugung in Betracht kommender Substanz vermindert werden.

Die hier beschriebene Methode des Malzens ist zuerst in England in Anwendung gekommen, wurde dann in Wien eingeführt, und da sie

sich von hier aus über Oesterreich und Deutschland verbreitete, wird sie als „Wiener Methode" bezeichnet. Von ihr unterscheidet sich die ältere bayerische Methode. Bei dieser letzteren wird die Gerste zuerst in niedrige Haufen (11 bis 15 Centimeter) gebracht, in denen durch häufiges Umarbeiten jede Temperaturerhöhung so lange vermieden wird, bis zwei oder drei Wurzelkeime erschienen sind. Ist dieser Zeitpunkt eingetreten, so wird durch Erhöhung („Zusammensetzen") der Haufen die Temperatur allmälig gesteigert, bis dieselbe 20 bis 25° C. erreicht hat, wobei die Höhe der Haufen 24 bis 30 Centimeter beträgt. Dann beginnt das Korn zu schwitzen, und es muß durch Umstechen dafür gesorgt werden, daß alle Körner nach und nach diesem Schwitzen ausgesetzt werden. Man bezeichnet die erstere Methode auch wohl als die auf „kalten Schweiß", die letztere als die auf „warmen Schweiß".

Die Unterbrechung des Keimens geschieht durch Austrocknung. Diese ist möglichst zu beschleunigen, und wird theils nur an der Luft, theils durch künstliche Wärme bewerkstelligt. Verlangsamtes Trocknen ist der Güte des Malzes nachtheilig, da nach dem Aufhören der Lebensfunctionen im Samenkorn dessen Bestandtheile eine Selbstentmischung erleiden. Das an der Luft getrocknete Malz heißt Luftmalz oder Schwelchmalz, und dienen zu dieser Trocknung sauber gedielte Bodenräume, Schwelchböden, an den Seiten mit verschlossenen Luken versehen, durch welche ein lebhafter Luftzug hervorgebracht wird. Es kommen überhaupt hierbei die allgemeinen Bedingungen beschleunigter Wasserverdunstung für einen gegebenen Temperaturgrad möglichst in Anwendung, nämlich rascher Luftwechsel und Vergrößerung der abzutrocknenden Oberfläche. Letztere Bedingung wird erfüllt, indem man das Malz möglichst dünn ausbreitet und oft wendet. Als Ersatz mangelnden Luftzuges würden künstliche Ventilirvorrichtungen zu empfehlen sein. In den seltensten Fällen, selbst zur Weißbierbrauerei, wird man das Darren des Malzes durch künstliche Wärme entbehren können. Gewöhnlich geht demselben aber wenigstens ein gewisser Grad des Abtrocknens an der Luft voraus, soweit der vorhandene Bodenraum, Wärme oder Trockenheit der Luft es nur irgend begünstigen.

Die Einrichtungen zum Trocknen des Malzes mittelst künstlicher Wärme heißen Malzdarren; der Raum, in welchem sie sich befinden, heißt Darrkammer. Meistens sind die Darren so construirt, daß jeder der langen Seitenwände der Darrkammer parallel eine 3 bis 4 Fuß hohe Mauer aufgeführt ist, welche als vordere Stütze für die pultartig gegen die Wand angelegten Darrhorden dient. Letztere bestehen aus eisernen Rahmen, bespannt mit $1\frac{1}{2}$ Linien starkem Eisendraht, der so dicht zusammenliegt, daß durch die Zwischenräume keine Malzkörner durchfallen können. Statt dieses Drahtgeflechtes wendet man vortheilhafter fein durchlöcherte Eisenplatten an. Anstatt die Darren den Seitenwänden der Darrkammer entlang anzubringen, kann man, und in mancher Beziehung noch zweckmäßiger, einen schmalen Gang an den Wänden frei lassen und die Horden von beiden Seiten so gegen einander legen, daß sie ein Satteldach bilden und mit den niedrigen Brüstungsmauern, auf

welchen sie vorne aufliegen, einen im Querschnitt ⌂ gestalteten Heiz-Raum einschließen. Die Heizung der Darren geschieht durch gemauerte unterhalb der Horden hin- und zurückgehende Kanäle; dieselben empfangen ihre Wärme durch die heißen Gase, welche von einer besonderen Feuerung oder von dem Herde der Braupfannen aus die Kanäle passiren müssen, ehe sie in den Schornstein gelangen. Viel zweckmäßiger würde jedenfalls die Heizung der Darre durch ein mit Wasserdämpfen gespeistes Röhrensystem sein. Ein hölzerner Qualmfang oberhalb der Darrhorden dient dazu, die aus dem Malze entweichenden Wasserdämpfe abzuleiten, und ferner muß dafür gesorgt sein, daß durch das auf den Horden liegende Malz hindurch und über die Oberfläche desselben hin ein beständiger Luftwechsel stattfindet, und die dem Malze zuströmende frische Luft zuvor erwärmt wird. Die ganze Construction der Darrflächen sowie der Heizungseinrichtungen findet man übrigens sehr verschieden; die Beschreibung derselben jedoch ist in speciell darüber handelnden Werken nachzusehen. — Die Beschickung der Darre geschieht, indem man das Malz auf Horden gleichmäßig, und zwar durchschnittlich nicht dicker als 3 bis 5 Zoll, ausbreitet, und es zuerst alle 2 bis 3 Stunden, später vierstündlich wendet. Je feuchter es auf die Darre kommt, um so mehr muß anfangs die Hitze gemäßigt werden; sie darf nicht über 30° C. steigen, solange nicht ein bemerklicher Grad der Abtrocknung erreicht ist, und wird erst allmälig auf 70° erhöht, darf auch wohl diese Temperatur noch übersteigen, nachdem das Malz völlig ausgetrocknet ist, und wenn dasselbe eine dunklere Farbe bekommen soll. Aus mehreren Gründen ist diese sorgfältige Ueberwachung der Temperatur nothwendig: einmal damit die Diastase nicht unwirksam werde, sodann damit die Stärke nicht in den verkleisterten Zustand übergehen könne, welcher die Ursache ist, daß das Malz nach dem Trocknen eine harte glasige Beschaffenheit besitzt, und besonders auch, damit die Gefahr der Säuerung des Malzes vermieden werde. Bleibt das Malz länger auf der Darre, als bis es vollständig trocken geworden ist, so färbt es sich nach Maßgabe der einwirkenden Temperatur dunkler, und es lassen sich leicht alle Abstufungen in der Färbung von hellgelb bis schwarzbraun erreichen, ohne daß zur Erzielung dieser dunklen Farbe ein eigentliches Rösten nothwendig ist; es genügt vielmehr dazu schon eine Temperatur von 100 bis 120° C., dieselbe, wobei sich Traubenzucker in Caramel umwandelt; bei 80 bis 100° wird die zur Darstellung des gewöhnlichen Braunbiers genügende bernsteingelbe Färbung erreicht. War das Malz, ehe es auf die Darre kam, schon an der Luft abgewelkt, so darf eine Darrung höchstens 24 Stunden dauern, und es genügen 100 □Fuß Oberfläche, um täglich 500 Pfund Malz fertig zu darren. — Zugleich mit der Färbung entwickelt sich beim Darren eine eigenthümliche aromatische Substanz, welche auch in das Bier übergeht und zur Haltbarkeit desselben wesentlich beiträgt, während dagegen der für das eigentliche Weißbier charakteristische frische obstartige Geruch und Geschmack des ungedarrten Malzes durch das Darren verloren geht. — Gutes Malz darf sich im Ansehen von

roher Gerste nur wenig unterscheiden, es muß dieselbe an Rundung und Vollheit der Körner übertreffen; damit hängt es zusammen, daß trotz der Gewichtsverminderung um 8 Proc. der trocknen Substanz das Volumen sich um 7 bis 15 Proc. vergrößert hat und daß das Malz auf Wasser schwimmt. Die Güte des Malzes erkennt man besonders auch daran, daß das Innere der Körner eine mürbe, lockere Beschaffenheit und einen angenehmen, süßlich mehligen Geschmack darbietet. — Vergleicht man die Bestandtheile des Malzes mit denen der rohen Gerste, so zeigt sich ein leicht bemerklicher Unterschied; derselbe läßt sich hauptsächlich darauf zurückführen, daß die Menge der löslichen Stoffe (Dextrin und Zucker) beträchtlich vergrößert, daß ein diesen entsprechendes Quantum Stärke verschwunden ist, und daß sich Diastase gebildet hat. Außerdem scheint aber auch mit den kleberartigen Bestandtheilen eine allerdings mehr durch das mechanische Verhalten des Malzes erkennbare als chemisch genauer festgestellte Veränderung vor sich gegangen zu sein. Man kann annehmen, daß 100 Theile solchen Malzes, welches nach dem Darren etwa 8 Proc. Feuchtigkeit aus der Luft wieder aufgenommen hatte, beim Einmaischen 60 Gewichtstheile löslicher Stoffe geben. Von den 8 Gewichtstheilen trockner Substanz, um welche die Gerste durch das Malzen ärmer wird, kommen ungefähr 1,5 auf den Verlust beim Quellen, 3 Theile beim Keimen (in Form von Kohlensäure ausgetreten), 3 Theile auf Wurzelkeime und 0,5 auf sonstigen Verlust. Die Veränderungen, welche die Gerste durch das Malzen erfährt, ergeben sich nach Oudemann aus folgender Uebersicht:

	Gerste	Luftmalz	Schwach gedörrtes Malz	Stark gedörrtes Malz
Röstgummi . . .	0,0	0,0	7,8	14,0
Dextrin	5,9	8,0	6,6	10,2
Stärkemehl . . .	67,0	58,1	58,6	47,6
Zucker	0,0	0,5	0,7	0,9
Zellstoff	9,6	14,4	10,8	11,5
Eiweißstoff . . .	12,1	13,6	10,4	10,5
Fett	2,6	2,2	2,4	2,6
Asche	3,1	3,2	2,7	2,7

Nach beendigtem Darren läßt man das Malz auf der Darre selbst oder an einem andern passenden Orte dünn ausgebreitet erkalten. Darauf müssen die Wurzelkeime möglichst vollständig entfernt werden, was am besten durch zu dem Zwecke construirte Putzmaschinen zu geschehen pflegt. Die Wurzelkeime werden als Futtermaterial oder als Düngungsmittel verwandt, und läßt sich ihr Werth für diese Zwecke nach ihrem gegen 4 Proc. betragenden Stickstoffgehalte ermessen.

§. 52. Dem eigentlichen Brauprocesse geht die Zerkleinerug des Malzes voran; man nimmt sie immer erst kurz vor dem Verbrauche vor, da das Malz im zerkleinerten Zustande dem Verderben

durch Stockigwerden, Säuerung ꝛc. unterworfen ist, während es sich unzerkleinert an einem trocknen Orte ohne Beeinträchtigung seiner Güte lange aufbewahren läßt. Die Zerkleinerung wird vorbereitet durch schwaches Besprengen mit Wasser 1 bis $1\frac{1}{2}$ Tage vor dem Zerkleinern; es geschieht, um die Mehlbildung beim Schroten zu vermeiden, auch um das Schrot zur spätern Aufnahme von Wasser vorzubereiten. Mehr wie 3 bis $3\frac{1}{2}$ Theile Wasser auf 100 Theile Malz darf man aber nicht nehmen, da sich das Malz sonst schmierig zusammenklumpt und leicht säuert. Das Zerkleinern geschieht entweder durch eigentliches Schroten zwischen Mühlsteinen, oder durch Quetschen zwischen zwei eisernen schwach geriffelten oder glatten Walzen, welche sich beim Umdrehen gegen einander und mit etwas verschiedener Geschwindigkeit bewegen. Das Quetschen erfordert größeren Aufwand an Kraft, liefert aber ein sich durch lockere Beschaffenheit auszeichnendes Produkt.

Das Brauen zerfällt in die aufeinanderfolgenden Operationen des Einteigens, Einmaischens, Hopfens, Extrahirens und Würzekochens. Die Hauptaufgabe dabei ist, durch Vermittelung der Diastase alle Stärke in Dextrin und Zucker umzuwandeln, die übrigen Bestandtheile aber, besonders die eiweiß- und kleberartigen, so zu modificiren, daß sie das zu erzielende Extract (die Bierwürze) nicht im mindesten trüben, also theils in einem leicht filtrirbaren flockigen Zustande ausgeschieden werden, theils vollständig aufgelöst bleiben. Das Extract muß daher angenehm süß, von der dem Verhältniß des angewandten Malzes zum Wasser entsprechenden Concentration und durchaus klar sein. Der zugesetzte Hopfen kommt letzterer Anforderung zu Hülfe, wirkt aber außerdem noch in mehrfacher Weise vortheilhaft auf die Güte des Bieres. — Die specielle Ausführung der einzelnen Theile des Brauprocesses ist so mannigfaltig wie die Biersorten selbst, wenn auch den verschiedenen Braumethoden ein gemeinsames Princip zu Grunde liegt, und daher gewisse Normen stets befolgt werden müssen.

Von den beim Brauen wesentlich in Betracht kommenden Materialien verdient das Wasser um so mehr besonders besprochen zu werden, da es althergebracht ist, von seiner Beschaffenheit die Güte des Bieres in hohem Grade abhängig zu halten. Man darf diese Ansicht nicht unbedingt für ein unbegründetes Vorurtheil halten; es ist vielmehr allerdings ein großes Gewicht auf die Qualität des Wassers und auf die nach Maßgabe seiner Beschaffenheit gebotene Behandlung desselben zu legen, nur darf man nicht so weit gehen, ganze Länder in Bezug auf das Wasser, welches den dortigen Brauern zu Gebote steht, für bevorzugt zu halten, und anderwärts, wo man schlechtes Bier braut, die Schuld dem Wasser beizumessen. Das Wasser kann andere Stoffe entweder suspendirt oder aufgelöst enthalten; im ersten Falle erscheint es trübe, und befinden sich unter den suspendirten Stoffen organische Körper oder Produkte der Verwesung derselben, so nennt man es schlammig. Die unorganischen Substanzen, durch welche es getrübt ist, sind gewöhnlich Thon, Eisenoxyd, feine Kieselsäure, auch wohl kohlensaures Calcium ꝛc. Trübes Wasser muß unter allen Umständen vor seiner Verwendung zum

Brauen geklärt werden; dies geschieht am besten, indem man es durch Sandschichten filtrirt, welche so angeordnet sind, daß dieselben in verschiedenen Abstufungen der Feinheit übereinander liegen, und das Wasser die gröberen Schichten zuerst passiren muß. Noch bessere Dienste als Sand leistet gekörnte Holzkohle, welche auch mit Sand untermengt sein kann. Die im Wasser aufgelösten Stoffe können wiederum theils organische Substanzen oder Fäulnißprodukte derselben, theils unorganische Verbindungen sein. Die organischen Substanzen sind um so bedenklicher, je mehr sie zur Fäulniß disponirt erscheinen; ihr Vorhandensein läßt sich oft durch gelbliche Färbung oder durch fauligen Geruch erkennen, sie können aber auch anwesend sein, ohne sich auf diese Weise zu verrathen. In letzterem Falle machen sie sich meistens bemerkbar, wenn man das Wasser an einem warmen Orte, z. B. im geheizten Wohnzimmer, einige Zeit stehen läßt: wird es alsdann trübe, übelschmeckend und riechend, so darf es entweder gar nicht zum Brauen verwendet werden, oder muß zuvor einer Reinigungsoperation unterliegen, ebenso wie wenn es gleich von vornherein dieses Verhalten darbietet. Als Reinigungsmittel wird sich auch meistens das Filtriren durch Kohle wirksam erweisen, außerdem darf aber längere Zeit fortgesetztes Kochen nicht unterbleiben. In vielen Fällen wird man den Grund der Verunreinigung des Wassers ermitteln und ihn beseitigen können, wo z. B. Jauche aus Düngerstätten, Abflüsse von Schlächtereien, Lohgerbereien u. dgl. hineinfließen. Die andauernde wirksame Reinigung durch Filtriren ist diejenige, welche das Wasser erfährt, indem es im Boden durch reine Erdschichten filtrirt; das Quellwasser verdankt seine Reinheit diesen Bedingungen; man wird nun, um es durch Brunnen zu Tage zu fördern, das Hineingelangen unreinen Wassers in das Brunnenbassin verhindern müssen, etwa indem man den Brunnen tief genug gräbt, von mindestens 15 bis 20 Fuß Tiefe an bis zur Oberfläche mit Cement aufmauert, hinter das Mauerwerk eine 3 Fuß breite Schicht nassen Lehms einstampft, oben mit Cement zuwölbt, über diese Wölbung gleichfalls Lehm stampft und ein eisernes Pumpenrohr einsetzt. — Die harte Beschaffenheit des Wassers, hauptsächlich auf einem Gehalte an kohlensaurem und schwefelsaurem Calcium beruhend, und die Gegenwart von Alkalisalzen ist nicht so bedenklich, wie man gewöhnlich glaubt; das kohlensaure Calcium nebst den etwa zugleich vorhandenen Eisensalzen wird, wenn man es für nachtheilig halten sollte, durch Abkochung und Sedimentirung des Wassers vor seinem Gebrauche beseitigt.

Um die Vorbereitungen zu einem Brauprocesse zu treffen, handelt es sich zunächst um Feststellung des Verhältnisses von Wasser zu Malz, welches dabei in Anwendung kommen soll. Dieses Verhältniß ist abhängig hauptsächlich von der beabsichtigten Stärke des Bieres, von der Zeitdauer des Würzekochens und den aus sonstigen Ursachen beim Brauen verdampfenden Wassermengen. Gesetzt, es solle das fertige Bier 3,5 Proc. Alkohol und 6 Proc. feste lösliche Substanz (Extract) enthalten, so würde der Extractgehalt der ungegohrenen Würze ungefähr 13 Proc. betragen müssen; da nun 100 Theile Malz höchstens 60 Theile trockenes Extract

liefern, so berechnet sich auf 100 Theile Malz ungefähr die 4fache Menge Wasser. Darf man nun mit Rücksicht auf das Verdampfen beim Kochen und Kühlen und auf die Reinigung der Gefäße annehmen, daß die Menge des zu einem Gebräu verbrauchten Wassers doppelt so viel oder nach Abrechnung des Spülwassers das $1\frac{1}{2}$fache des fertigen Bieres beträgt, so gehört zum Bier von der angenommenen Stärke auf 50 Kilo Malz ein Gesammtverbrauch von 450 Kilo Wasser, oder zum eigentlichen Brauen 300 Kilo.

Die wichtigsten Geräthschaften außer den kleinen und Neben-Utensilien (Pumpen, Schöpfgefäße, Maischhölzer ꝛc.) in dem eigentlichen Braulocale sind: der Maischbottich, der Braukessel und zwischen beiden der Würzbrunnen (Grant, Unterstock). Der Maischbottich dient zum Einmaischen und ist zugleich Extractions- oder Filtrirapparat. Er ist ein rundes oder, namentlich bei größeren Dimensionen, ovales, circa 4 Fuß hohes hölzernes Gefäß mit doppeltem Boden, der obere vom unteren einige Zoll entfernt, siebartig durchlöchert und aus einzelnen neben einander liegenden Brettern zusammengefügt, so daß er bequem herausgenommen und eingelegt werden kann. An der dem Würzbrunnen und Kessel zugekehrten Seite vom Rande des Bottichs durch den Siebboden hindurch bis auf den Grund geht der Pfaffe, d. i. ein viereckiger aus Brettern zusammengefügter Kanal von $\frac{1}{2}$ bis 1 Fuß Durchmesser, in dessen Mitte sich der eine correspondirende Oeffnung im Boden verschließende Zapfen befindet, um den flüssigen Inhalt des Bottichs, welcher theils durch den Siebboden, theils durch den am unteren Theile des Pfaffen befindlichen ausgeschweiften und mit Stroh umwickelten Theil hindurchfiltrirt, ablassen zu können. — In neuerer Zeit wendet man statt der hölzernen Maischbottiche sehr viel solche von Eisen an, in denen dann auch die Siebböden von Eisen oder Kupfer sind; um das Verstopfen der Löcher in den Siebböden zu vermeiden, sind die Löcher nach unten zu trichterförmig erweitert. Statt des Pfaffen, welcher bei den jetzt sehr gebräuchlichen durch Maschinen zu treibenden Rührwerken hinderlich ist, bringt man jetzt ein unter dem Siebboden von außen mündendes Rohr an, welches oben mit einem Trichter versehen ist.

Das Einteigen. Von den auf 50 Kilogramm Malz gerechneten 300 Kilogr. Wasser kommen beim Beginn des Brauprocesses $\frac{2}{3}$ in den Kessel, das übrige in den Maischbottich. Zu der größeren Hälfte des letzteren Antheils, welche zuerst in den leeren Bottich eingegossen ist, schüttet man das Malzschrot und auf dieses den Rest des in den Maischbottich gehörenden Wassers. Nachdem das Wasser mit dem Malzschrote einige Stunden in Berührung gewesen ist, läßt man einen Theil der einige lösliche Bestandtheile aus dem Malze enthaltenden Flüssigkeit, den kalten Satz, in den Würzbrunnen abfließen und bearbeitet den zurückbleibenden Inhalt des Maischbottichs mit den Rührvorrichtungen so lange, bis alle Mehlklumpen verschwunden sind, also das Malzschrot einen gleichmäßigen nassen Teig bildet. Das Brauverfahren, wobei das Einteigen in der beschriebenen Weise geschieht, heißt das Brauen auf Satz: man darf ihm wohl keine andere Bedeutung beimessen, als die

einer leichten und sicheren Imprägnirung des Malzschrotes mit Wasser, wobei aber das überschüssige Wasser, nachdem es seine Dienste geleistet hat, wieder einstweilen beseitigt wird, um die Erwärmung des Teiges zum Zwecke des Maischens nicht zu erschweren.

Erste Maische. Während des Einteigens ist das Wasser im Kessel bis zum Sieden erhitzt. Unter tüchtiger Durcharbeitung des Teiges mittelst der Rührvorrichtung läßt man nun so viel kochendes Wasser aus dem Kessel in den Maischbottich fließen, daß der Inhalt desselben die Temperatur von 50° C. erreicht, und ersetzt dann sogleich das aus dem Kessel abgeflossene Wasser durch den der Menge nach allerdings weniger betragenden kalten Satz aus dem Würzbrunnen. Hierbei ist zu bemerken, daß der in dem Zwischenraume zwischen dem doppelten Boden der Maischbottiche älterer Einrichtung befindliche Theil der Flüssigkeit außer unmittelbarer Berührung mit dem Malze bleibt und daher diejenigen Maischkästen oder ähnliche Einrichtungen, welche jenen Raum auf ein Minimum beschränken, als eine wesentliche Verbesserung anzusehen sind. Nach einiger Zeit läßt man einen Theil von dem flüssigen Inhalte des Maischbottichs (circa 30—35 Kilogr. pro 100 Kilogr. Malz) klar abfließen und bringt diese Flüssigkeit, den warmen Satz, einstweilen auf das Kühlschiff, den größten Theil der noch übrigen Flüssigkeit pumpt man nach dem Abzapfen in den Kessel.

Zweite Maische. Die eben beschriebene Procedur kann nur als Vorbereitung zu dem eigentlichen Einmaischungsprocesse, welcher nun folgt, und durch welchen die Diastase ihre volle Wirkung auf die in dem Malze enthaltene Stärke ausüben soll, angesehen werden, da bei 50° C. diese Einwirkung nur unvollkommen vor sich geht. Von dem inzwischen wieder ins Kochen gekommenen Wasser aus dem Kessel läßt man so viel in den Maischbottich ab, daß dessen Inhalt, während er wieder tüchtig gerührt wird, sich auf 60° C. erwärmt. Diese Temperatur ist derjenigen schon sehr nahe, wobei die Diastase am kräftigsten wirkt. Wollte man die Vollendung der Zuckerbildung im Maischbottich abwarten, so würde sich inzwischen bei dieser hohen Temperatur schon ein Theil des Zuckers in Milchsäure verwandeln, und dieser durchaus zu vermeidende Vorgang sich in der Würze noch fortsetzen. Die in dem Malz enthaltene Stärke soll überhaupt nicht einmal vollständig in Zucker übergehen, ein Theil derselben vielmehr nur zu Dextrin werden, und unmittelbar darauf, nachdem dieses Ziel erreicht ist, muß jeder weiteren Zersetzung, namentlich in der fehlerhaften Richtung der Milchsäurebildung, vorgebeugt werden. Letzteres geschieht durch kein Mittel besser und vollkommener, als durch Kochhitze, da diese das entstandene Säuerungsferment ertödtet. Hieraus motivirt sich das dem bayrischen Brauverfahren eigenthümliche und als höchst rationell anzuerkennende Dickmaischkochen. Alsbald, nachdem in dem Maischbottich die Temperatur von 60° erreicht ist, wird der Inhalt, Dickes und Dünnes, in den Kessel übergeschöpft, hier nur ganz allmälig weiter erwärmt und erst wenn die Temperatur von 70°, bei welcher die Diastase unwirksam wird, überschritten ist, rascher bis zum Kochen erhitzt, das Kochen aber noch $^1/_2$ Stunde fortgesetzt. Die gekochte Maische

schöpft man sodann in den Bottich zurück und rührt sie durch, bis die Temperatur auf 75° gesunken ist. Nach Beendigung dieser Arbeit, welche als dritte Maische angesehen wird, deckt man den Bottich zu und läßt ihn stehen, bis man an der flockigen Zusammenhäufung der leichteren Massen an der Oberfläche und dem spiegelartigen Hervortreten der Würze das Zeichen abnimmt, daß man eine klare Würze erwarten darf. — Anstatt die ganze Maische zu kochen, kann man das Verfahren auch dahin abändern, daß nur ein Theil derselben bei rasch gesteigerter Hitze gekocht wird, während das Uebrige im Maischbottich bleibt und einer vollständigeren Zuckerbildung unterliegt. Beim Lautermaischkochen wird nur das aus der zweiten Maische abgezapfte Extract gekocht, und darauf kochend heiß wieder zu der dicken Maische in dem Bottich abgelassen; war hier die Temperatur noch annähernd 60°, so ist sie, wenn die letzten Theile der kochenden Lautermaische hinzugekommen sind, so hoch gesteigert, daß der Zweck, der Bildung von Säuerungsferment vorzubeugen, gleichfalls erreicht wird. Einen gewissen Gegensatz zu dem Brauverfahren, bei welchem das Dickmaisch- oder Lautermaischkochen in Anwendung kommt, dem Decoctionsverfahren, bildet die Infusionsmethode, wobei das Malzschrot nur mit heißem Wasser infundirt, nach erreichter Einmaischtemperatur die Würze abgezogen wird, und diese Procedur sich noch ein oder zwei Mal wiederholt, bis das Malzschrot erschöpft ist. Es werden dann entweder alle drei Auszüge mit einander vermischt, oder der dritte für sich zur Darstellung eines schwächeren Bieres, Coventbier, verwandt. — Der nach dem Dickmaischkochen leer gewordene Kessel wird rasch mit reinem Wasser ausgespült, um sogleich den auf dem Kühlschiff aufbewahrt gewesenen warmen Satz aufzunehmen. Während mit demselben der Hopfen digerirt wird, vollendet man die dritte Maische und zapft die Würze von ihr ab, bringt sie noch heiß hinauf in den Kessel zu dem warmen Satz und dem Hopfen, und nachdem der Inhalt des Kessels ins Kochen gekommen ist, setzt man dasselbe noch eine oder mehrere Stunden fort. — Das extrahirte Malzschrot, Trebern genannt, schließt noch Würze ein; man übergießt es, um letztere zu gewinnen, mit reinem Wasser, und benutzt die so von den Trebern abfließende dünne Würze zu Dünnbier, oder gießt sie zu der übrigen Würze in den Kessel. — Der Futterwerth der Trebern wird zu 40 Procent der dazu verwendeten Gerste veranschlagt.

Der zum Brauen verwandte Hopfen ist die weibliche Blüthe von Humulus Lupulus einer diklinischen der natürlichen Familie der Urticeen angehörenden Pflanze. Sein größerer oder geringerer Werth, sein Gehalt an den für die Bierbrauerei in Betracht kommenden Bestandtheilen, ist bedingt durch Varietät, Boden, Cultur, Klima. Er verliert an Werth durch Unreife, Ueberreife und Alter. Der bei uns in Laubwäldern wild wachsende Hopfen ist nicht zu gebrauchen und überhaupt leistet eine größere Quantität Hopfen von geringerer Qualität keinen Ersatz für bessere Sorten. An den Zapfenschuppen der weiblichen Hopfenblüthe befinden sich weit zahlreicher als an den übrigen Theilen der Pflanze Drüsen, welche eine goldgelbe feinkörnige Substanz absondern und mit

derselben Lupulin heißen. Es schließt dies die wirksamen Bestandtheile des Hopfens ein. Seine Menge beträgt 5 bis 10 Proc. vom Gewichte des Hopfens; Anfangs ist es weich und klebrig, erhärtet aber an der Luft und läßt sich dann von den Hopfenblättern als gelbes Pulver absieben. Nach Payen, Chevallier und Pelletan enthält das Lupulin in 100 Gewichtstheilen 1 bis 2 Procent ätherisches Oel, 50 bis 55 goldgelbes bitteres Harz, 8,3 bis 12,5 eigentlichen Bitterstoff, Lupulit genannt, das Uebrige ist Pflanzenfaser, Spuren von Fett, stickstoffhaltige Substanz, freie Aepfelsäure und verschiedene Salze. In den Schuppenblättern ist außerdem noch Hopfengerbsäure (2 bis 5 Proc.) enthalten. Von dem ätherischen Oele rührt der gewürzhafte betäubende Geruch und der gewürzhafte erwärmende Geschmack her; der Geschmack des Lupulits ist ein intensiv und nachhaltig bitterer. Man hat geglaubt, in dem ätherischen Oele ganz besonders die Ursache der vortheilhaften Wirkung des Hopfens auf das Bier suchen zu dürfen; es ist dies jedoch nur zum Theil begründet, wie schon daraus hervorgeht, daß die Digerirung der Würze mit Hopfen nach dem Kochen derselben kein so gutes Bier liefert, als wenn der Hopfen anhaltend mit der Würze gekocht wird. Am besten erhält sich die gute Qualität des Hopfens, wenn er stark zusammengepreßt und vor dem Zutritte der Luft geschützt aufbewahrt wird, und umgekehrt verliert er um so rascher an Werth, je mehr er den das ätherische Oel verflüchtigenden und verharzenden Bedingungen ausgesetzt ist; da wir aber über die Natur der begleitenden Stoffe, namentlich des Bitterstoffes, noch zu wenig Genaueres wissen, so können wir auch nicht mit Grund die Ansicht ablehnen, daß diese Stoffe ebenso wie das ätherische Oel an der Luft eine ihre Wirksamkeit aufhebende Veränderung erleiden. Daß die aus gutem Hopfen in das Bier übergehenden Bestandtheile in hohem Grade auf das Bier conservirend wirken, daß sie den alkoholischen Gährungsproceß nicht stören, wohl aber der Säuerung, namentlich der Essigbildung entgegenwirken, und durch keinen bekannten aromatisch bittern Stoff ersetzt werden können, ist eine einstweilen nicht weiter zu erklärende Thatsache. Was die Wirkung der Hopfenbestandtheile auf den menschlichen Organismus betrifft, so dürfen wir dem Hopfenbitter wegen seiner narkotischen Eigenschaften einen Antheil an den berauschenden, dem Hopfenöle an den diuretischen Wirkungen des Bieres beimessen. — Die Quantität des Hopfenverbrauchs für stärkere Biere kann zu 1 bis 2 Kilogr. auf 100 Kilogr. Malz gerechnet werden.

Nach dem Kochen der Würze, welches man als beendigt ansehen kann, wenn sie theils den beabsichtigten Grad von Concentration erreicht, theils sich möglichst geklärt hat, sorgt man für rasche und ruhige Abkühlung derselben, indem man sie von den Hopfenblättern abgeseiht auf das Kühlschiff, ein großes viereckiges flaches Gefäß, bringt. Dasselbe muß möglichst frei, luftig und kühl (nach Norden) gelegen und hinreichend groß sein, daß die Würze nur 3 Centimeter hoch darin steht. Da sich während der Abkühlung unlösliche Niederschläge abscheiden, welche nicht in das Bier übergehen sollen, so darf die Würze nur Anfangs gerührt werden, später muß sie in Ruhe bleiben. Der freie, zweckmäßig

durch Ventilatoren zu erhöhende Luftzutritt bewirkt beschleunigte Verdunstung und befördert dadurch die Abkühlung. Jetzt werden fast allgemein die aus England zur Verbreitung gelangten eisernen Kühlschiffe angewandt. Außer der Abscheidung unlöslicher Stoffe, des Kühlgelägers, $^1/_2$ Procent des verwendeten Malzes betragend, erleidet die Würze beim Abkühlen einen Gewichtsverlust durch Verdampfung von Wasser, dessen Menge 10 Procent und darüber beträgt, so daß der Extractgehalt entsprechend vergrößert wird. — Die Temperatur, bis zu welcher man die Würze kühlen läßt, darf für Dauerbier nicht über 12° C. betragen, für leichtere und keine große Haltbarkeit beanspruchende Biere ist hierin kein so strenger Maßstab anzunehmen, ja nicht einmal möglich, wenn das Brauen nicht auf die kältere Jahreszeit beschränkt sein soll. Um aber auch bei höherer Lufttemperatur die Würze auf die nöthige niedrige Temperatur zu bringen, ist die immer mehr in Aufnahme kommende Kühlung mit Eis, bei welcher verschiedene Vorrichtungen in Anwendung kommen, sehr zu empfehlen.

Die gekochte und gehopfte Würze enthält an aufgelösten Substanzen: Zucker, Dextrin, Caramel und andere durch Einwirkung erhöhter Temperatur ꝛc. aus dem Zucker hervorgegangene Zersetzungsprodukte (unter diesen namentlich die schon zum Theil im gedarrten Malze enthaltenen braun gefärbten Substanzen und die das Malzarom bedingenden flüchtigen Stoffe), kleber- und eiweißartige Bestandtheile aus dem Malze nebst den Umwandlungsprodukten und Verbindungen, welche aus denselben durch anhaltendes Kochen und durch die Hopfenbestandtheile hervorgegangen sind, ferner phosphorsaure Salze aus dem Malze, und die aus dem Hopfen extrahirten ätherisch-öligen, bitteren, harzigen und gerbstoffartigen Verbindungen. Die Gesammtmenge dieser Stoffe bedingt den Gehalt der Würze und läßt sich aus dem Verhältniß des verbrauchten Malzquantums zu der Quantität der gewonnenen Würze im Voraus annähernd bestimmen, wenn Malz von einer gewissen Qualität durch den Brauproceß vollständig erschöpft ist, d. h. die möglichst größte Ausbeute an löslicher Substanz geliefert hat. Bei Malz von unveränderter Qualität wird daher die Menge und Concentration der Würze einen Maßstab dafür abgeben können, wie vollständig das Malz bei einem Gebräu ausgebeutet worden ist. Die Prüfung der Würze auf ihren Gehalt an festen Substanzen sollte daher niemals unterbleiben, um so mehr, da sie sich auf aräometrischem Wege so leicht ausführen läßt. Das Aräometer dient als Saccharometer, indem die darauf verzeichneten Grade Zuckerprocente bedeuten. Ein solches Saccharometer läßt sich aber ohne Weiteres als Würzprobe oder Malzextractmesser benutzen, da nach Balling's Versuchen Lösungen von wasserfreiem Malzextract dasselbe specifische Gewicht besitzen wie gleichprocentige Zuckerlösungen. Für leichtere Biere ist das specifische Gewicht der Würze 1,03 bis 1,04 (7,5 bis 10 Proc. Extract entsprechend), für mittelstarke 1,04 bis 1,06 (10 bis 14,66 Proc. Extract entsprechend), für stärkere steigt es bis 1,08 und darüber.

Die Gährung der Bierwürze hat, wie die Weingährung, den

Zweck, den Zucker in Kohlensäure und Alkohol zu zersetzen, und so eine alkoholhaltige Flüssigkeit hervorzubringen, zugleich aber auch die eiweiß- und kleberhaltigen Bestandtheile in Form von Hefe auszuscheiden. Von der Weingährung unterscheidet sich die Biergährung dadurch, daß letztere immer nur durch besonders zugesetzte Hefe hervorgerufen wird, und daß bei ihr nicht wie bei jener die Absicht ist, den Gährungsproceß ganz zum Abschluß zu bringen; das Bier ist vielmehr ein Getränk, welches stets kohlensäurehaltig sein und während der letzten langsamen Periode der Gährung vertrunken werden muß. — Das Wesen der alkoholischen Gährung ist bereits früher erörtert, und bei der Gelegenheit auch der Unterschied zwischen Ober- und Untergährung hervorgehoben. Dieser Unterschied macht sich beim Biere besonders geltend. Geschmack, Haltbarkeit und Gedeihlichkeit für den Organismus sind wesentlich davon abhängig, ob das Bier der einen oder der andern Art der Gährung unterworfen war. Nur wenn die Würze so concentrirt ist, daß durch die größere Menge von Alkohol, welcher sich darin bildet, und die reichlichere Gegenwart brenzlicher Malzextractbestandtheile die Bedingungen größerer Haltbarkeit gegeben sind, wie dies beim Porter und den andern stärkeren englischen Bieren der Fall ist, darf man erwarten, durch Obergährung Biere zu erzielen, welche sich an Haltbarkeit mit den untergährigen messen können. Schon das bei der Untergährung wesentliche Erforderniß eines Niedrighaltens der Temperatur läßt ein haltbares und zu lange andauernder Nachgährung geeignetes Produkt erwarten. Mittelstarke Biere, z. B. die nach bayrischer Art gebrauten, sind ihrer ganzen Natur nach recht eigentlich zur Untergährung bestimmt, wenn sie nicht etwa wie die leichteren und stark mousirenden norddeutschen Biere mehr auf weichen und erfrischenden Geschmack als auf Haltbarkeit und andere damit nothwendig verbundene Eigenschaften Anspruch machen. — Die Untergährung verläuft in großen hölzernen offenen Kufen von 20 bis 40 Hektoliter Inhalt. Dieselben sind in einem Locale aufgestellt, welches sich durch reine Luft und durch eine gleichmäßige nicht über 12° steigende und nicht unter 5° C. herabgehende Temperatur auszeichnet. Ist die Temperatur des Gährungsraumes zu hoch, so wendet man zur nöthigen Abkühlung die sogenannten Eisschwimmer an; es sind dies eimerförmige Blechgefäße, welche, mit Eis oder kaltem Wasser gefüllt, in die Würze hineingesetzt werden. Die Hefe wird der Würze, nachdem diese in die Gährgefäße gebracht ist, meistens gleich zugesetzt; sie muß rein, frisch und kräftig sein und auf das Innigste mit der Würze gemengt werden, was man am schnellsten dadurch erreicht, daß man die Hefe erst mit wenig Würze durch wiederholtes Umgießen von einem Gefäße in ein anderes sorgfältig mischt. Die Menge der Hefe richtet sich bei gleicher Güte nach der Concentration der Würze und nach der Temperatur: während bei 12° C. auf 300 bis 400 Raumtheile Würze 1 Theil Hefe genügt, muß die Menge bei 5° fast auf das Dreifache gesteigert werden. Am günstigsten hält man für die Untergährung eine Temperatur von 6 bis 9° in dem Gährungsraume; dabei kann in der gährenden Flüssigkeit ohne Nachtheil für das Bier eine Erhöhung der

Temperatur um mehrere Grade stattfinden. Sie verläuft dann binnen 8 bis 14 Tagen unter folgenden Erscheinungen: die aus der Flüssigkeit aufsteigenden Bläschen vereinigen sich nach dem Rande des Bottichs hin zu einem weißen Schaumkranze, welcher sich allmälig bis zur Mitte ausbreitet; indem diese Schaumdecke immer dichter wird, zeigen sich, und zwar auch wieder zuerst am Rande, von da bis zur Mitte fortschreitend und immer dichter werdend, kleine kegelförmige Schaumfiguren, Kräusen genannt, deren Spitze sich nach innen umbiegt; nachdem sie an der Luft sich gebräunt haben, folgt die Entwickelung größerer unregelmäßiger Schaummassen, deren vollkommenste Ausbildung das höchste Stadium der Gährung bezeichnet, gleichwie umgekehrt aus der nun folgenden Bräunung und dem Zusammenfallen des Schaumes auf das Nachlassen des Gährungsprocesses geschlossen werden darf. Zeigen sich nur noch vereinzelte zusammengesunkene braune Schaumpartien mit weißem Rande, so kann man die Gährung, soweit sie in der Kufe verlaufen soll, als beendigt ansehen. — Das Verhältniß der Hauptprodukte, welche durch die Gährung entstanden sind, läßt sich danach bemessen, daß, wie Balling's Versuche lehren, 100 Gewichtstheile trockene Substanz der Würze (Würzextract) 48,497 Alkohol, 46,168 Kohlensäure und 5,335 Hefe (trockene) liefern. — Nach beendigter Gährung wird das Bier von der Hefe herunter auf Fässer gebracht, um in diesen eine langsamere und bis zum Ausschenken fortgesetzte Nachgährung zu erleiden. Die Fässer sind ausgepicht, um die Berührung des Bieres mit dem Holze zu verhüten, welches, mit säuerungsfähiger Flüssigkeit getränkt und durch seine Porosität dem Einfluß der äußern Luft unterworfen eine schädliche fermentirende Einwirkung auf das Bier ausüben würde. Das Pichen muß daher mit der Sorgfalt geschehen, daß die innere Wandung des Fasses vollständig mit der Harzmasse überkleidet wird. Ein gewisser Gehalt des geschmolzenen Harzes an ätherischen Oelen erleichtert die Vertheilung desselben auf der zuvor durch Hitze scharf ausgetrockneten Holzoberfläche, geht aber in das Bier zum Theil über und giebt demselben einen eigenthümlichen Pechgeschmack. Die Größe der Fässer richtet sich hauptsächlich danach, ob das Bier in kürzerer oder längerer Zeit seine Nachgährung absolviren soll. Die während des Winters gebrauten und mehrere Wochen nach vollendeter Hauptgährung zum Consum bestimmten Schankbiere kommen auf kleinere Fässer, die gegen Ende des Winters und im Frühjahr gebrauten Lagerbiere durchlaufen ihre länger dauernde und langsamere Nachgährung auf großen Fässern, werden aber von diesen kurze Zeit vor dem Ausschenken auf kleinere verzapft. Die Nachgährung beginnt früher oder später, nach Maßgabe der Temperatur und je nachdem die Hauptgährung ihrem Abschluß nahe oder schon ganz beendigt war, und zwar gewöhnlich innerhalb der ersten 8 Tage, nachdem das Bier auf die Lagerfässer gebracht ist; bleibt sie zu lange aus, so setzt man das in voller Gährung begriffene Bier zu. Sie giebt sich durch einen aus dem Spundloche heraustretenden weißen Schaum zu erkennen. Die Volumsverminderung, welche das Bier dabei erleidet, wird durch öfteres, nämlich alle 2 bis 3 Tage wiederholtes Nachfüllen

abgegohrenen Bieres oder reinen Waſſers ergänzt. Die Verlangſamung der Nachgährung wird hauptſächlich durch niedrige Temperatur des Gährungsraumes bewirkt; iſt dieſe nicht zu erreichen, ſo iſt die Darſtellung eines allen Anforderungen des Wohlgeſchmacks und namentlich der Dauerhaftigkeit entſprechenden Bieres nicht möglich: es ſind daher Keller von einer ſelbſt im heißeſten Sommer nicht über 5° C. ſteigenden Temperatur weſentliches Erforderniß zur Erzielung guter Lagerbiere. Wo die örtlichen Verhältniſſe der Anlegung ſolcher Keller nicht günſtig ſind, muß man durch Eis nachhelfen. Beim Abzapfen des Bieres auf kleinere Fäſſer oder beim Auffüllen auf Flaſchen iſt beſonders darauf zu ſehen, daß die Luft möglichſt wenig damit in Berührung komme und die Kohlenſäure nicht entweiche. Es gilt dies namentlich für ſolche Biere, in welchen die Nachgährung ſchon zum Abſchluß gekommen iſt und welche ſich vollſtändig abgeklärt haben. Erwartet man keine weitere Nachgährung bei einem klar auf ein friſches Faß gebrachten Biere, ſo iſt das Faß feſt zu verſpunden. — Ebenſo wie auf Fäſſern kann auch in Flaſchen die Nachgährung ſtattfinden; dabei ſcheidet ſich aber ſtets Hefe ab; ſo daß die Annehmlichkeit des ſtärkeren Mouſſirens, wodurch ſich ſolches Bier auszeichnet, mit dem Uebelſtande verbunden iſt, daß ſich ein heftiger Bodenſatz in der Flaſche befindet, welcher entweder gleich beim Ausſchenken der Flaſche durch die entweichende Kohlenſäure aufgerührt wird, oder wenigſtens den zuletzt ausgeſchenkten Theil des Bieres trübt. — Hierbei iſt gleich einer eigenthümlichen Art der Conſervirung des immer mehr in Aufnahme kommenden Flaſchenbieres zu gedenken, die zuerſt von Paſteur für Wein vorgeſchlagen wurde, und welche darin beſteht, daß das Bier in feſt verſchloſſenen Flaſchen einer Temperatur ausgeſetzt wird, welche hoch genug iſt, um die Lebensfähigkeit der etwa im Biere noch vorhandenen Hefezellen zu zerſtören. Zu dieſem Zwecke werden die gefüllten Flaſchen, nachdem ſie mit Draht überbunden ſind, in Waſſer geſetzt und dieſes durch hineingeleiteten Waſſerdampf allmälig bis auf 60° erwärmt. So behandeltes Bier hält ſich monatelang auf Flaſchen und eignet ſich beſonders zum Export nach Tropengegenden.

Obergährige Biere werden im Allgemeinen nach denſelben Prinzipien wie untergährige gebraut. Es iſt ein großer Irrthum, wenn man glaubt, daß ſie minder gutes Material als jene und mindere Sorgfalt bei der Ausführung aller einzelnen Operationen verlangen; man könnte vielmehr im Gegentheil behaupten, daß nach Maßgabe der geringeren Haltbarkeit des Bieres, welche die Obergährung und die bei ihr in Anwendung kommende höhere Temperatur bedingt, die obigen zu einem guten Bier erforderlichen Bedingungen um ſo ſtrenger erfüllt werden müſſen. Obergährung bringt man in Anwendung theils bei ſehr ſtarken oder aus ſtark gedörrtem Malze gebrauten Bieren, welche, um überhaupt gehörig abzugähren, hierzu der durch Wärme unterſtützten kräftigeren Gährung bedürfen; theils in allen Fällen, wo das Bier raſcher zum Conſum fertig ſein ſoll; aber auch um den Bieren einen friſcheren und dabei milden Geſchmack zu geben, wie man ihn beim Weißbier und allen leichteren ſchwach gehopften Bieren verlangt. Zu ſtärkeren Bieren bedient man

sich bei der Obergährung auch offener Bottiche, man unterbricht die Gährung aber früher als bei untergährigen Bieren und läßt sie in Fässern zu Ende gehen, worauf dann erst das Bier zum Behufe der Nachgährung auf Lagerfässer gebracht wird, in welchen es ähnlich weiter behandelt wird wie untergähriges. Leichtere Biere behandelt man gewöhnlich so, daß sie schon nach einigen Tagen auf Flaschen kommen können; da die Würze vor dem Anstellen nur auf 16—24° C. abgekühlt zu sein braucht, so ist man beim Brauen derselben nicht auf die kältere Jahreszeit beschränkt, und die in einem Bottiche mit Hefe versetzte Würze kommt sogleich, nachdem die Gährung begonnen hat, auf Fässer, welche ein wenig schräg liegen, so daß die aus dem Spundloche ausgestoßene Hefe an der einen Seite des Fasses in das untergestellte Gefäß abfließt. Nach 1 bis 2 Tagen pflegt die Gährung beendet zu sein, und das Bier wird dann sogleich oder erst nachdem die Hefe sich abgesetzt hat, auf Flaschen gefüllt.

§. 53. Die Zusammensetzung des Bieres läßt sich aus den Bestandtheilen und dem Vergährungsgrade der Würze entnehmen. Von den Bestandtheilen der Würze sind es hauptsächlich der Zucker und die kleberartigen Stoffe, welche durch die Gährung eine Veränderung erlitten haben. Sonstige Veränderungen finden gewiß auch noch statt, sie beschränken sich aber auf kleinere Mengen des Würzeextracts und sind uns bis jetzt nicht hinreichend bekannt. Gleichwie bei der Gährung des Weinmostes die das Weinbouquet bildenden ätherartigen Verbindungen, bei der Gährung der Branntweinmaische Amylalkohol und andere das sogenannte Fuselöl zusammensetzende Stoffe entstehen, so sind gewiß auch ähnliche Nebenprodukte im Bier enthalten. Ferner ist kaum anzunehmen, daß die kleberartigen Bestandtheile der Würze nur in der Hefe abgeschieden werden; mit der letzteren schlagen sich dagegen noch einzelne andere Stoffe aus dem Malzextracte nieder, z. B. Hopfenbitter. Gewöhnlich begnügt man sich damit, die in dem Biere aufgelösten festen Bestandtheile mit dem Ausdruck „Extract" zusammenzufassen, und diesen dann Wasser, Alkohol und Kohlensäure gegenüber zu stellen. Die Zusammensetzung des Bierextractes kennen wir ebenso wenig genau wie diejenige des Würzeextractes: es unterscheidet sich von diesem um ein aus der erzeugten Alkoholmenge leicht zu berechnendes Minus zersetzten Zuckers, und um ein dem Stickstoffgehalte der ausgeschiedenen Hefe entsprechendes Deficit stickstoffhaltiger Substanz. Der Hauptbestandtheil des Bierextractes ist Dextrin, nächstdem Zucker und die caramelartigen Zersetzungsprodukte desselben; je vollständiger das Bier vergohren war, um so mehr findet man den Zuckergehalt vermindert, während das Dextrin als nicht gährungsfähige Substanz unzersetzt geblieben ist. Außerdem enthält das Bierextract etwas freie Säure (Milchsäure), einen kleinen Restantheil kleberartiger Substanz, Bestandtheile aus dem Hopfen, Ammoniumverbindungen, Spuren von Fett und die aus der Gerste und dem Wasser in das Bier übergegangenen mineralischen Stoffe, letztere 5 bis 8 Procent vom Gewichte des trocknen Bierextractes betragend. Die Gesammtmenge des Extractes ist sowohl von dem allgemeinen Ge-

halte des Bieres, als von dem angewandten Brauverfahren und dem Vergährungsgrade abhängig: bei bayrischen Bieren kann sie zu durchschnittlich 5 Procent angenommen werden, steigt aber bei den stärksten auf mehr als das Doppelte und erniedrigt sich bei schwachen Bieren bis unter 1 Procent. — Der Alkoholgehalt der Biere geht von einer kaum nachweisbaren Menge desselben, wie sie in den leichtesten Dünnbieren enthalten ist, also von einem Bruchtheile eines Procentes bis zu dem überhaupt durch Gährung einer zuckerhaltigen Lösung direct erreichbaren Maximum hinauf: bei den gewöhnlichen obergährigen Braun- und Weißbieren beträgt er 1,0 bis 2,5 Procent, bei den nach bayrischer Art gebrauten Schenk- und Lagerbieren 3,0 bis 4,0 Procent, bei dem englischen Porter 5,0, bei Doppel-Porter und Ale 5,5 bis über 8 Procent. — Der Kohlensäuregehalt giebt für die Stärke des Bieres gar keinen Maßstab, da im Gegentheile die schwächsten Flaschenbiere darin nicht selten excelliren; für die Güte entscheidet er nur insofern, als er niemals ganz fehlen darf. Zum Wohlgeschmack der stärkeren Biere genügt es, wenn dieselben ein ihnen ungefähr gleiches oder nicht einmal gleiches Volumen Kohlensäure (unter gewöhnlichem Luftdrucke) gelöst enthalten; nach Gewichtsprocenten beträgt dies ungefähr 0,17 bis 0,19.

Um Ermittelung zweckmäßiger Methoden der Untersuchung des Bieres haben sich Fuchs, Zenneck, Kaiser, Steinheil und besonders Balling verdient gemacht. Der Bierkenner beurtheilt nach dem Ansehen, nach der Art des Schäumens, nach Geruch und Geschmack eines Bieres, manche auf dessen Güte bezügliche Feinheiten, welche durch die chemische Analyse oder durch physikalische Prüfungsmittel nicht festgestellt werden können, da wir nicht einmal einen wissenschaftlichen Ausdruck dafür haben; die physikalisch-chemische Untersuchung entscheidet aber mit größerer Sicherheit, als es durch unmittelbare Sinneswahrnehmung möglich ist, über den Gehalt an Alkohol, Extract und Kohlensäure. Sofern nun die Stärke der Biere von beiden Factoren abhängig ist, und aus denselben zugleich ein ziemlich sicherer Schluß auf die Menge des zum Brauen verwandten Malzes, oder, wenn letztere bekannt ist, auf die Ausbeutung desselben gezogen werden kann, müssen uns solche Prüfungsmittel für die Feststellung des Werthes einer Biersorte und als Controle über jeden einzelnen Brauproceß unentbehrlich erscheinen. Indem wir sie während des Verlaufes der Gährung wiederholt in Anwendung bringen, geben sie uns zugleich einen festen Anhalt, um den Vergährungsgrad und die Intensität der einzelnen Gährungsstadien zu beurtheilen. Die Hülfsmittel der Untersuchung sind entweder solche, welche auf eine directe Abscheidung der einzelnen Bestandtheile abzielen, oder sie beruhen darauf, daß man gewisse physikalische Wirkungen beobachtet, welche die Hauptbestandtheile des Bieres je nach ihrer Menge hervorbringen. Von der letzteren Art sind die hallymetrische, die optische und die saccharometrische Bierprobe. Der Alkohol wird direct bestimmt, indem man eine abgewogene Menge, etwa 250 Gramm, Bier aus einer Retorte fast zur Hälfte abdestillirt, die Dämpfe sorgfältig abkühlt, das Destillat wägt, mittelst einer genauen specifischen Gewichtsbestimmung oder mittelst eines in den niedern Graden

zuverlässigen Alkoholometers den Alkoholgehalt desselben bestimmt, und denselben für das der Destillation unterworfene Bier procentisch berechnet. Den Extractgehalt erfährt man durch Abkochen einer gewogenen Menge Biers in einem tarirten Schälchen, und Abwägung des trocknen Rückstandes, nachdem er bei 110° im Luftbade vollständig entwässert war. Noch leichter läßt er sich finden, indem man nach Zenneck das abgewogene Bier unter Vermeidung des Verspritzens oder Ueberschäumens auf die Hälfte, d. h. bis aller Alkohol ausgetrieben ist, einkocht, durch Wasserzusatz genau das frühere Gewicht herstellt, und nun mit dem Saccharometer prüft oder das specifische Gewicht ermittelt und aus der früher (pag. 96) für Zuckerlösungen gegebenen Tabelle die zugehörige Procentzahl abzieht, da das spec. Gewicht einer Flüssigkeit von einem bestimmten Gehalte an Malzextract ebenso groß ist als das einer Flüssigkeit von gleich hohem Zuckergehalt.

Die Kohlensäuremenge ergiebt sich aus dem Gewichtsverluste, welchen man an dem Biere beobachtet, wenn man es mit der Vorsicht erwärmt, daß die Kohlensäure ausgetrieben wird, aber kein Wasser- und Alkohol-Dampf verloren gehen kann. Es dient dazu ein mit Chlorcalciumrohr versehener tarirter Glaskolben.

Die von Fuchs angegebene und von Kaiser zu seiner Bieranalyse vielfach benutzte hallymetrische (von ἅλς, das Salz, und λύω, ich löse) Bierprobe beruht darauf, daß man die Mengen reinen Kochsalzes beobachtet, welche von dem Biere, bevor und nachdem es gekocht ist, aufgelöst werden. 1 Theil Kochsalz braucht nämlich zu seiner Auflösung 2,778 Theile Wasser, oder 100 Gewichtstheile Wasser lösen 36 Kochsalz; 100 Gewichtstheile Bierextract aber lösen nach Maßgabe der in ihnen enthaltenen geringeren Wassermenge weniger Kochsalz. Enthält z. B. eine solche Flüssigkeit 6 Proc. Extract, so sind in 100 Theilen derselben nur 94 Theile Wasser enthalten, und diese lösen nicht 36, sondern nur 33,84 Gewichtstheile Kochsalz. Setzt man zu 100 Theilen einer Bierextractlösung 36 Theile Kochsalz, und bleiben nach dem Umschütteln 3,26 Kochsalz ungelöst, ersieht man also daraus, daß 32,74 gelöst sind, so berechnen sich aus der letzteren Zahl durch Multiplication mit 2,778 die Procente Wasser in jener Extractlösung, nämlich 90,95. Ist außer dem Extracte noch Alkohol vorhanden, so ist die Löslichkeit des Kochsalzes in dieser Flüssigkeit, also z. B. in ungekochtem Biere, noch um so viel mehr vermindert, wie der Alkohol einen gewissen Theil des Wassers in Bezug auf dessen Lösungsvermögen gegen Kochsalz unwirksam macht; nach welchem Verhältniß dies geschieht, ist für die bei Bieren vorkommenden Alkoholprocente durch besondere Versuche von Gemischen von Alkohol und Wasser festgestellt und von Steinheil eine Tabelle darüber entworfen. Die Genauigkeit dieser Methode wird übrigens von verschiedenen Seiten bezweifelt, auch wird das Hallymeter nur noch wenig angewandt.

Steinheil's optisch-aräometrische Bierprobe gründet sich auf das Verhältniß des Lichtbrechungsvermögens zum Gehalte des Bieres an Alkohol und Extract. Mit so großem Scharfsinn auch der Urheber

dieses Verfahrens dasselbe praktisch nutzbar zu machen versucht hat, so hat dasselbe doch bei andern Technologen begründete Opposition gefunden und konnte daher nicht zu allgemeiner Geltung kommen.

Die saccharometrische Bierprobe Balling's ist weiter nichts als das bereits früher (S. 88) erörterte Attenuationsgesetz in seiner besonderen Anwendung auf die Prüfung des Bieres. Dadurch, daß bei der Biergährung Hefe abgeschieden wird, vergrößert sich im Vergleiche zur Gährung einer reinen Zuckerlösung die Attenuation, die Alkoholfaktoren werden verkleinert und die Werthe der Attenuations-Quotienten verändert. Indem Balling an einer großen Zahl verschiedener Biere die Verhältnisse einer vergleichenden Prüfung unterwarf, gelangte er zu dem Resultate, daß die gefundenen Zahlen auf alle Arten von Bier und auch auf Branntweinmaischen Anwendung finden. Es ist dies Resultat darum ein sehr unerwartetes, weil es sich nur aus der nicht wahrscheinlichen Voraussetzung erklären läßt, daß überall für gleiche Mengen zersetzten Zuckers gleiche Mengen Hefe abgeschieden werden. Balling nimmt an, daß, wie schon oben erwähnt wurde, 100 Theile Würzextract 48,391 Gewichtstheile Alkohol, 46,286 Kohlensäure und 5,323 Hefe liefern.

Tabelle

der Alkoholfactoren und Attenuations-Quotienten für die Gährung der Bierwürzen von 6 bis 30 Procent Extractgehalt derselben.

Ursprüngliche Concentration der Würzen nach Sacchärometerproc.	Alkoholfactoren für die scheinbare Attenuation	Alkoholfactoren für die wirkliche Attenuation	Attenuations-Differenz	Attenuations-Quotienten	Werth von $\frac{c}{b}$
= p	= a	= b	= c	= q	
6	0,4073	0,4993	2,2096	1,226	4,4247
7	0,4091	0,5020	2,2116	1,227	4,4052
8	0,4110	0,5047	2,2137	1,228	4,3859
9	0,4129	0,5074	2,2160	1,229	4,3668
10	0,4148	0,5102	2,2184	1,230	4,3478
11	0,4167	0,5130	2,2209	1,231	4,3289
12	0,4187	0,5158	2,2234	1,232	4,3103
13	0,4206	0,5187	2,2262	1,233	4,2918
14	0,4226	0,5215	2,2290	1,234	4,2734
15	0,4246	0,5245	2,2319	1,235	4,2553
16	0,4267	0,5274	2,2350	1,236	4,2372
17	0,4288	0,5304	2,2381	1,237	4,2194
18	0,4309	0,5334	2,2414	1,238	4,2016
19	0,4330	0,5365	2,2448	1,239	4,1840
20	0,4351	0,5396	2,2483	1,240	4,1666

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Ursprüngliche Concentration der Würzen nach Saccharometerproc.	Alkoholfactoren für die scheinbare Attenuation	Alkoholfactoren für die wirkliche Attenuation	Attenuations-Differenz	Attenuations-Quotienten	Werth von $\frac{c}{b}$
= p	= a	= b	= c	= q	
21	0,4373	0,5427	2,2519	1,241	4,1493
22	0,4395	0,5458	2,2557	1,242	4,1322
23	0,4417	0,5490	2,2595	1,243	4,1152
24	0,4439	0,5523	2,2636	1,244	4,0983
25	0,4462	0,5555	2,2677	1,245	4,0816
26	0,4485	0,5589	2,2719	1,246	4,0650
27	0,4508	0,5622	2,2763	1,247	4,0485
28	0,4532	0,5656	2,2808	1,248	4,0322
29	0,4556	0,5690	2,2854	1,249	4,0160
30	0,4580	0,5725	2,2902	1,250	4,0000

Das Verfahren bei der saccharometrischen Bierprobe ist nun folgendes: Von dem zu untersuchenden Biere bringt man etwa 250 Gramm in eine trockene Flasche, schüttelt es darin so lange, bis, indem man von Zeit zu Zeit den aufgesetzten Korkstöpsel lüftet, die Kohlensäure entfernt ist; war das Bier trübe, so ist es nach Austreibung der Kohlensäure noch rasch und unter Abhaltung der Luft zu filtriren. Von dem klaren entkohlensäuerten Biere dient nun ein Theil dazu, das specifische Gewicht für die Temperatur von 17,5° C. zu bestimmen, indem man sich des Piknometers oder besser der Westphal'schen Wage bedient; ein anderer Theil desselben wird genau gewogen, über die Hälfte eingedampft (wobei Verspritzen und Ueberschäumen vermieden werden muß) und, nachdem durch Zusatz von Wasser das ursprüngliche Gewicht wieder hergestellt ist, wiederum das specifische Gewicht bei 17,5° bestimmt. Gesetzt, man habe für das ungekochte entkohlensäuerte Bier das specifische Gewicht 1,024 gefunden, so erfahren wir aus der Tabelle pag. 93, daß demselben 6 Procente Malzextract entsprechen = m; das specifische Gewicht des gekochten Bieres sei 1,030, entsprechend 7,5 Procenten Malzextract = n. Die Attenuationsdifferenz ist also in diesem Falle = 7, 5 — 6, 0 = 1,5. Sucht man nun nach der Gleichung $p = \left(\frac{n-m}{q-1}\right) + n$ den einstweiligen Werth von p, und setzt zu diesem Behufe q = 1,234, so berechnet sich für $p = \frac{1,5}{0,234} + 7,5 = 13,91$; für eine Würze von 13,91 Proc. Extractgehalt ist aber nach obiger Tabelle der Attenuationsquotient q = 1,234, also gleich dem vorläufig angenommenen, und daher der Werth von 13,91 für p, d. i. der

Extractgehalt der Würze, woraus das geprüfte Bier gebraut ist, beizubehalten; der zugehörige Alkoholfactor für die wirkliche Attenuation = b ist 0,5215. Der Alkoholgehalt des Bieres berechnet sich: A = (p — n) b, also = (13,91 — 7,5) 0,5215 = 3,343. Das Bier enthält also in 100 Gewichtstheilen 3,343 Alkohol, 7,5 Extract und 89,157 Wasser.

§. 54. Die Bierbrauerei wird gewöhnlich zu den landwirthschaftlich technischen Gewerben gezählt, obschon sie in der Wirklichkeit überwiegend in Städten betrieben wird. Es ist hier nicht der Ort, alle die einzelnen Umstände zu erörtern, wodurch der Betrieb des Brauprocesses das eine Mal passender den städtischen Gewerben anheimfällt, unter andern Verhältnissen aber naturgemäßer und gewinnbringender wird, wenn er auf das Land verlegt ist; bei den darauf bezüglichen Fragen wird aber als wichtiges Moment immer in Betracht kommen, welchen landwirthschaftlichen Nutzungswerth die Rückstände von der Verarbeitung des Malzes zu Bier haben: es sind dies die Malzkeime und die Trebern. Von ersteren ist bereits kurz die Rede gewesen, und das darüber mitgetheilte durch folgende genauere Untersuchungsresultate, welche wir Ritthausen und Scheven verdanken, zu ergänzen:

a) Zwei von Scheven untersuchte Proben von Malzkeimen waren zusammengesetzt in 100 Gewichtstheilen:

	lufttrocken		bei 110° getrocknet	
	a	b	a	b
Wasser	7,18	20,53	—	—
Asche	6,80	6,33	7,32	7,96
Holzfaser	17,03	18,73	18,34	23,56
sonstige stickstofffreie Verbindungen	45,33	31,48	48,81	39,62
Stickstoffverbindungen	23,66	22,93	25,53	28,86
	100,00	100,00	100,00	100,00
Stickstoff	3,74	3,62	4,03	4,56

Verhältniß der Stickstoffverbindungen zu den stickstofffreien organischen Bestandtheilen	1:1,91	1:1,37
Verhältniß der Asche zu den organischen Verbindungen	1:12,6	1:11,60
Verhältniß der Holzfaser zu den stickstoffhaltigen und stickstofffreien Verbindungen	1:4,05	1:2,48

Dem Futterwerthe nach würden sie nach dieser Zusammensetzung fast den Erbsen gleichkommen, und zur Düngung benutzt 3,5 Gewichtstheile derselben als Aequivalent für 1 Gewichtstheil besten Guanos anzusehen sein. Ferner ist hierbei in Betracht zu ziehen, daß 100 Gewichtstheile Gerste 3 Theile Malzkeime liefern.

b) Treber von der Lagerbierbrauerei zu Lützschena und von der Brauerei einfachen Bieres zu Möckern bei Leipzig:

Das Malz, woraus erstere Treber hervorgingen, bestand in 100 Gewichtstheilen aus:

	lufttrocken	bei 110° getrocknet
Wasser	4,20	—
Asche	2,67	2,78
Holzfaser	8,70	9,08
sonstige stickstofffreie Verbindungen	75,83	79,17
eiweiß- und kleberartige Verbind.	8,60	8,97
	100,00	100,00
Stickstoff	1,358	1,417

Treber (im Mittel von verschiedenen Brauoperationen):

	lufttrocken		bei 110° getr.
	von Lagerbier	von einfachem Bier	von einfachem Bier
Wasser	74,29	76,28	—
Asche	1,29	1,28	5,39
Holzfaser	7,52	6,62	27,77
sonstige stickstofffreie Verbind.	11,96	10,72	45,40
eiweiß- und kleberartige Verb.	4,94	5,10	21,44
	100,00	100,00	100,00
trockene Substanz	25,71	23,72	—
Stickstoff	0,782	0,817	3,487

Sofern der Stickstoffgehalt dem Futterwerthe zu Grunde gelegt werden darf, würde dieser für nasse Treber $^5/_8$ Heuwerth, und für die trockene Substanz dem $2^1/_2$ fachen Heuwerthe gleich zu setzen sein.

§. 55. Die Branntweinbrennerei. Der Name Branntwein bezieht sich auf die ursprüngliche und ausschließliche Gewinnung desselben aus Wein und auf Benutzung von Hitze zu seiner Darstellung. Von dem Weine ist auch das Flüchtige oder Geistige darin, der Weingeist (spiritus vini) benannt, welche Bezeichnung zuerst im 15. Jahrhundert bei Basilius Valentinus vorkommt, während der Name aqua ardens oder aqua vitae schon im 13. Jahrhundert gebraucht ist. Vom 16. Jahrhundert an wurde die Bezeichnung Alkohol für fein zertheilte Körper und darnach auch für den Weingeist gebräuchlich; es ist aber keineswegs wahrscheinlich, daß die Araber, aus deren Sprache man das Wort herleitet, etwas Anderes als einen zuckerförmigen Stoff darunter verstanden, Kopp meint sogar, daß durch Verwechselung aus der Bezeichnung spiritus alcalisatus (über Pottasche abgezogener Weingeist) spiritus alcolisatus, später alcool spiritus vini entstanden sei. Die Araber sollen zuerst im 10. Jahrhundert den Branntwein zu arzneilichen Zwecken aus Wein bereitet und die Darstellung geheim gehalten haben. Noch im 14. Jahrhundert war der Genuß desselben auf medicinischen Gebrauch beschränkt; erst im 15. Jahrhundert verbreitete er sich unter dem Volke in Europa als Getränk. Gegen Ende des 15. Jahrhunderts scheint man schon seine Darstellung aus Getreide gekannt zu haben, was schon durch die dem Weine ähnlichen berauschenden Wir-

kungen des Bieres veranlaßt sein mag. Vom 16. Jahrhundert an wurde seine Verbreitung so allgemein, daß sie selbst durch die in verschiedenen Ländern gegen seinen Genuß erlassenen Gesetze nicht mehr verhindert werden konnte, vielmehr vervollkommnete sich seine Darstellung in Deutschland um so mehr, je größere Mengen von Italien eingeführt wurden.

Den größten Aufschwung erfuhr die Branntweinbrennerei, seitdem die Kartoffeln sich als ein besonders ergiebiges Material der Alkoholerzeugung erwiesen hatten, und ihre Cultur in Verbindung mit dem Branntweinbetriebe einen immer größeren Umfang erlangte. Wenn auch die Entwickelung dieses Gewerbes einen Hemmschuh in dem Auftreten der Kartoffelkrankheit fand, so ist die Fabrikation, wie sich aus der Vergleichung der Steuersummen ergiebt, doch fast fortwährend gestiegen. Außer Getreide und Kartoffeln können noch andere stärkemehl- oder zuckerhaltige Stoffe zur Alkoholgewinnung benutzt werden, man hat sogar schon Versuche gemacht, die Cellulose auf Alkohol auszubeuten.

Die einfachste Darstellung von Branntwein oder — um es allgemeiner auszudrücken — von alkoholreichen Destillationsprodukten ist diejenige, welche schon fertige, ursprünglich zu andern Zwecken dargestellte Erzeugnisse alkoholischer Gährung benutzt. Da diese auf bloße Destillation, z. B. von Wein oder Abfällen der Weinbereitung, beruhende Darstellung ganz derselben Art ist, wie diejenige, welche mit der eigentlichen Branntweinmaische vorgenommen wird, so übergehen wir sie, und bringen nur im Allgemeinen in Erinnerung, daß alle zuckerhaltigen Pflanzensäfte, sofern sie der alkoholischen Gährung fähig sind, auch zu Branntwein verarbeitet werden können. Die Darstellung von Rum und andere auf unser Klima keine Anwendung findende Fabrikationen alkoholischer Destillate werden gleichfalls ausgeschlossen bleiben.

Als landwirthschaftlich-technisches Gewerbe, und zugleich durch den Umfang ihres Betriebes, ist die Fabrikation von Branntwein und Spiritus aus mehligen Früchten, dem Haupterzeugnisse landwirthschaftlicher Produktion in den gemäßigten Klimaten, von überwiegender Bedeutung, namentlich für Deutschland, wo sie seit der allgemeineren Verwendung von Kartoffeln als alkoholgebendes Material ein Hülfsmittel der höheren Verwerthung dieser Bodenprodukte und durch die Art ihrer Rückwirkung auf den landwirthschaftlichen Betrieb in noch weiterer Bedeutung ein mächtiger Hebel der Landwirthschaft geworden ist.

Von den bei uns cultivirten mehligen Früchten finden Kartoffeln, Roggen und Gerste, letztere in der Form von Malz und in der Bedeutung als zuckerbildendes Hülfsmaterial, fast ausschließlich Verwendung. Muß der Spiritusfabrikant die Materialien kaufen, so leitet ihn als Hauptrücksicht für die von ihm zu treffende Wahl der Preis der einzelnen Früchte; er legt sich also die Frage vor: wie viel ein gewisses Gewicht Stärke in Form von Kartoffeln oder Roggen, Weizen ꝛc. kostet? Es können dabei noch andere Umstände mit bestimmend sein, z. B. zu Gunsten des Roggens die mit der Branntweinbrennerei verbundene Hefefabrikation oder der höhere Marktpreis des Kornbranntweins sprechen. Sind solche

Rücksichten nicht vorhanden, so läßt sich die Frage leicht beantworten: kosten z. B. 100 Kilo Kartoffeln 6 Mark, 100 Kilo Roggen 15 Mark, und enthalten die Kartoffeln 16 Proc. Stärke, der Roggen aber 60 Proc., so werden 40 Kilo Stärke in Form von Kartoffeln eben so theuer bezahlt wie 60 Kilo in Form von Roggen; es liegt daher die Entscheidung für den letzteren sehr nahe. Kosten aber 100 Kilo Kartoffeln nur 4 Mark, und beträgt der Stärkegehalt derselben 20 Proc., während der Preis des Roggens mit 60 Proc. Stärke 15 Mark bleibt, so kosten $3^3/_4$ Gewichtstheile Stärke in Form von Kartoffeln nicht mehr wie 3 Theile in Form von Roggen; trotzdem könnte man aber veranlaßt sein, beim Roggen zu bleiben, weil einmal der Brennereibetrieb darauf ausschließlich eingerichtet ist, und die geringere Spiritusausbeute durch den größeren Werth des Kornbranntweins, der Schlempe und durch die Nebenbenutzung der Hefe reichlich aufgewogen wird. Aus diesen Gründen wird in den meisten Städten fast nur Roggen zu Spiritus verarbeitet. Für den Landwirth ist in den meisten Fällen die Spiritusfabrikation nur ein Motiv, die eigenen Bodenerzeugnisse höher zu verwerthen, indem er ihnen in Form von Spiritus und mittelst der Schlempe erzeugter thierischer Produkte einen nach Maßgabe der Lage und Bodenbeschaffenheit seines Gutes vortheilhafteren Markt verschafft, und dabei die Rücksicht für Erhaltung der Bodenkraft wahrt. Von den vielen nur nach localen Verhältnissen zu beurtheilenden Rücksichten, welche hierbei wesentlich in Betracht kommen, sei hier nur diejenige hervorgehoben: wie viel Stärke, also Alkohol erzeugendes Material durch eine oder die andere Frucht auf einer bestimmten Bodenfläche producirt werden kann. Es rechnet sich leicht heraus, daß die Antwort auf diese Frage zu Gunsten der Kartoffeln ausschlägt. Nehmen wir den Ertrag an Kartoffeln auch nur 6 Mal so hoch dem Gewichte nach als denjenigen von Roggen (im Durchschnitt wird man ihn 10fach rechnen dürfen) und den Stärkegehalt der Kartoffeln zu 17 Proc., des Roggens zu 60 Proc., so stellt sich das Verhältniß der Produktion an Stärke durch Kartoffeln gegen diejenige durch Roggen wie 5 : 3 heraus.

Da mittelst der vollkommneren Destillirgeräthschaften fast ganz allgemein sogleich ein alkoholreicheres Destillat, also nicht Branntwein, sondern stärkerer Spiritus gewonnen wird, so soll künftighin statt Branntweinbrennerei der Ausdruck Spiritusfabrikation gebraucht werden.

§. 56. Die Fabrikation des Spiritus aus Kartoffeln ist nur möglich durch einen der alkoholischen Gährung vorausgehenden Proceß, durch welchen die Stärke der Kartoffeln in Zucker umgewandelt wird. Es kann dies ganz nach Art der Stärkezuckerfabrikation geschehen, oder indem man die Stärke nicht erst aus den Kartoffeln abscheidet, sondern, ohne sie von den übrigen Bestandtheilen der entsprechend zerkleinerten Kartoffeln zu trennen, den Bedingungen ihrer Umwandlung in Zucker unterwirft. Das letztere Verfahren hat sich bis jetzt als das vortheilhaftere bewährt, und als zuckerbildende Substanz läßt man Diastase im Malz wirken, jedoch gleichfalls nicht getrennt von den

übrigen Bestandtheilen des Malzes, sondern in Verbindung mit denselben und in der Absicht, daß sie ihren besonderen Beitrag zur Alkoholerzeugung liefern.

Da bei der Spiritusfabrikation also die Diastase des Malzes eine größere Menge von Stärke in Zucker umbilden soll, als das Malz selbst enthält, und die bloße Ueberführung von einem Theile der Stärke zu Dextrin nicht genügt, so ist bei der Bereitung, Behandlung und Verwendung des Malzes ganz besondere Rücksicht darauf zu nehmen, daß es möglichst reich an Diastase sei, und diese zur vollsten Wirksamkeit komme. In ersterer Beziehung gelten ganz dieselben Regeln, nach welchen das Malz für die Brauerei dargestellt wird, wenigstens so weit, bis der Keimungsproceß vollendet ist; von da an aber muß der Conservirung und möglichsten Verwerthung der Diastase um so größere Aufmerksamkeit geschenkt werden, je geringer die Malzquantität sein soll, welche für ein bestimmtes Quantum Kartoffeln bestimmt ist. Durch das Trocknen und Darren des Malzes findet immer eine gewisse Beeinträchtigung seines Gehaltes an wirksamer Diastase statt; es zeigt sich nach dem Darren in dem Verhältnisse weniger wirksam als vorher, daß 4 Gewichtstheile trockene Substanz ungetrockneten Malzes in ihrer Wirkung 5 Theilen gedarrtem gleichgestellt werden können. Aus der gehörigen Würdigung dieser Thatsache ist der Brennereibetrieb mit grünem Malze hervorgegangen. Derselbe gewährt außer der Ersparniß an Malz den Vortheil, daß man alle zum Trocknen und Darren des Malzes nöthigen Einrichtungen und Arbeiten entbehren kann. Eine Schwierigkeit erwächst aber aus der Nothwendigkeit, mit dem Malzungsgeschäfte sich so einzurichten, daß für jeden Tag immer das gerade für den Betrieb nöthige Quantum Malz fertig ist, oder wenn das fertige grüne Malz auch noch einen Tag aufgehoben werden kann, ohne an Güte wesentlich zu verlieren, so würden doch, wenn der ganze Malzungsproceß 6 Tage dauert, immer 3 Malzportionen gleichzeitig in Bearbeitung sein müssen, von denen die eine der anderen um 2 Tage voraus ist. Dies läßt sich aber nur sicher erreichen, wenn man immer über dieselbe Temperatur verfügen kann, und alle Unterbrechungen zu vermeiden sind. Die Aufbewahrung des fertigen, zur Verwendung aber erst am folgenden Tage bestimmten Malzes geschieht am besten in dem Malzungsraume selbst. Der Wassergehalt des grünen Malzes beträgt ungefähr 42 Procent; es würden daher, wenn man bei lufttrockener Darrung 5 Proc. hygroskopische Feuchtigkeit rechnet, 163,8 Gewichtstheile grünes Malz dieselbe Menge trockner Substanz enthalten wie 100 Darrmalz. Sollen aber 4 Theile trockener Substanz grünen Malzes so viel leisten als 5 Theile Darrmalz, so würden jene 4 Theile repräsentirt sein durch ungefähr 7 Theile grünen Malzes, und diese Menge also der Wirkung nach ein Aequivalent sein für 5 Gewichtstheile Darrmalz. Damit die Diastase des Malzes wirksam sein könne, muß sie aufgelöst sein; sie läßt sich aber um so vollständiger durch Wasser ausziehen, je mehr das Malz zerkleinert ist. Bei Darrmalz hat wegen seiner mürben Beschaffenheit diese Zerkleinerung keine Schwierigkeiten;

das grüne Malz ist aber so zähe, daß es sich nicht schroten, sondern nur quetschen läßt. Es dienen dazu eiserne Quetschwalzen, welche bei ihrer Umdrehung sich gegen einander und mit ungleicher Geschwindigkeit bewegen; sie müssen sehr eng gegen einander gestellt sein, und das Malz bei der Aufschüttung sich gleichmäßig über die ganze Rinne zwischen den Walzen und zugleich so vertheilen, daß immer nur eine Reihe Körner auf einmal die Rinne passirt. Geschieht die Umdrehung mittelst einer Kurbel und durch Menschenhände, so können 3 Mann in einer Stunde 50 Kilo grünes Malz quetschen; derselbe Apparat leistet aber durch ein Göpelwerk oder eine Dampfmaschine bewegt das Vierfache.

Bei den Kartoffeln entscheidet, was ihren Werth für die Spiritusfabrikation betrifft, zunächst und am meisten der Stärkegehalt, da ja die Stärke der eigentliche Spiritusfactor ist. Der Fabrikant, welcher sie ankaufen muß, hat keine andere Rücksicht zu nehmen, als diese, und die auf gesunde Beschaffenheit derselben, während der Landwirth, welcher sie anbaut, um sie zu Branntwein zu verarbeiten, zugleich den Ernteertrag der damit bebauten Bodenfläche im Auge haben muß. Von der Zusammensetzung der Kartoffeln und den Hülfsmitteln zur Bestimmung des Stärkegehaltes wird später bei Besprechung der Stärkefabrikation die Rede sein. Da die Kartoffeln sehr häufig nicht gewogen, sondern gemessen werden, so muß man das Gewicht des der Messung zu Grunde liegenden Cubikraumes mit berücksichtigen; dasselbe wird durch ihre Gestalt, Größe und specifisches Gewicht bedingt, und bietet bei Vergleichung verschiedener Sorten überraschend große Unterschiede dar. Die mehr oder minder mehlige Beschaffenheit influirt nicht nur direct auf die Spiritusausbeute durch das dem Stärkegehalte correspondirende Maximum von Alkohol, welches sich stöchiometrisch berechnet zu 56,79 Proc. von 100 Gewichtstheilen Stärke, sondern zugleich indirect dadurch, daß die stärkereicheren Kartoffeln zu einer vollständigeren Auflösung ihres mehligen Inhaltes beim Einmaischungsprocesse durch das Kochen vorbereitet werden, während die wässerigen sich schliesig kochen, und dadurch der zur Einwirkung der Diastase erforderlichen feinen Zertheilung weit mehr widerstehen. Die kranke Beschaffenheit der Kartoffeln kann ihren Werth für die Alkoholerzeugung auf mehrfache Weise beeinträchtigen: sind sie angefault, so wirken sie nachtheilig auf den Gährungsproceß oder bieten nach dem Kochen eine für die Diastasewirkung unvortheilhafte mechanische Beschaffenheit dar; dies ist besonders der Fall bei der Trockenfäule, indem die davon afficirten Kartoffeln sich weder weich kochen, noch sonst hinreichend fein vertheilen lassen. — Bei der Aufbewahrung ist dafür zu sorgen, daß die Kartoffeln im Winter vor Frost geschützt bleiben, gegen das Frühjahr hin nicht auskeimen und zusammenschrumpfen.

Bei dem für den Branntweinbrennereibetrieb erforderlichen Wasser sind, was seine Qualität betrifft, ähnliche Rücksichten zu nehmen, wie für die Bierbrauerei; wenn ein Wasser von minderer Reinheit auch nicht, wie bei jenem Gewerbe, geradezu als unbrauchbar bezeichnet werden kann, so ist doch nicht zu leugnen, daß die Spiritusausbeute durch faulende organische Gemengtheile des Wassers, welche auf die Gährung influiren, beeinträch-

tigt wird, und ebenso ist es keineswegs für gleichgültig zu halten, welche mineralischen Substanzen sich in dem Wasser gelöst befinden, ob es also hart oder weich, ob es eisenhaltig sei oder nicht u. dgl. m. Außer der chemischen Beschaffenheit kommt beim Wasser auch seine Temperatur in Betracht, da es sich bei mehreren Operationen um Einhaltung bestimmter Wärmegrade handelt, an deren Hervorbringung das zur Disposition stehende Wasser, namentlich als Abkühlungsmittel, betheiligt ist.

Die Feststellung des Verhältnisses von Wasser zur trocknen Substanz bei der Mischung der Materialien und die richtige Vertheilung der disponiblen Wassermengen auf die einzelnen Abschnitte des Processes ist eine um so wichtigere Rücksicht, da nicht nur die Alkoholausbeute, überhaupt die eigentlich technischen Erfolge des Betriebes davon abhängig sind, sondern auch durch den bestehenden Modus der Steuererhebung von Branntwein die Rentabilität der Fabrikation zum Theil dadurch bedingt ist, daß die gährende Maische eine im Verhältniß zu ihrem Volum reiche Alkoholausbeute liefere; Letzteres ist aber nur möglich, wenn die Menge des Wassers im Verhältniß zu den Alkohol liefernden festen Bestandtheilen in der Maische möglichst klein ist. Durch das Bedürfniß, aus dem besteuerten Cubikinhalte der Gährungsgefäße ein Maximum von Alkohol zu erzielen, ist man zu immer consistenterem Maischen hingedrängt worden, und bei dem schwer zu überschreitenden Verhältnisse von 1 Gewichtstheil trockner Substanz zu höchstens 5 Theilen Wasser angelangt. Von diesen als Norm angenommenen 5 Theilen Wasser (man rechnet oft nur 3—4) ist das meiste schon in den Kartoffeln enthalten. Beträgt die Menge trockner Substanz in den Kartoffeln 25 Procent, und rechnen wir zum Einmaischen auf 100 Kilo Kartoffeln 7 Kilo grünes Malz (entsprechend 4 Kilo trockenem), zur Hefemaische noch fernere $1\frac{3}{4}$ Kilo grünes Malz (= 1 Kilo trockenem), so kommen auf 100 Kilo Kartoffeln 30 Kilo trockene Substanz der Materialien, und in letzteren $78\frac{3}{4}$ Kilo Wasser, es bleiben also, um das Verhältniß von 1 zu 5 zu erreichen, noch $71\frac{1}{4}$ Kilo Wasser, welches zu jenem hinzukommt. Hieraus berechnen sich folgende räumliche Verhältnisse: 100 Kilo Kartoffeln nehmen im gekochten, zerkleinerten und eingemaischten Zustande den Raum von 90 Liter Wasser ein, $8\frac{3}{4}$ Kilo zerquetschtes und eingeweichtes grünes Malz den Raum von ungefähr $7\frac{1}{4}$ Liter Wasser; Kartoffeln und Malz zusammen beanspruchen also einen Raum von $97\frac{1}{4}$ Liter, so daß mit den zuzusetzenden $78\frac{3}{4}$ Liter Wasser, 100 Kilo Kartoffeln zusammen mit den übrigen Zuthaten 176 Liter Maischraum einnehmen. Da die Maische bei der Gährung sich ausdehnt, so ist dafür ein entsprechend größerer Inhalt des Gährbottichs zu berechnen; der sogenannte Steigraum beträgt bei nicht zu stürmischer Gährung $\frac{1}{15}$ bis höchstens $\frac{1}{10}$; es kommen also zu jenen 176 Liter noch 12 bis 18 hinzu, so daß der gesammte Gährbottichraum für 100 Kilo Kartoffeln zu ungefähr 190 Liter angenommen werden kann. Wird statt des hier angenommenen Verhältnisses von 1 zu 5 ein noch kleineres gewählt, so kann der Raum noch mehr beschränkt werden.

Die einzelnen Operationen des Brennereiprocesses sind in ihrer

Aufeinanderfolge: das Kochen der Kartoffeln, das Einmaischen, das Abkühlen der Maische, die Gährung (nebst der vorausgegangenen Vorbereitung oder Darstellung der Hefe) und die Destillation.

Das Kochen der Kartoffeln. Wenn man von jeder anderen Art der Umwandlung von Stärke in Zucker als derjenigen, welche auf der Wirkung der Malzdiastase beruht, absehen will, so ist keine Art der Vorbereitung der Kartoffeln für diesen Zuckerbildungsproceß zweckentsprechender, als das einfache Kochen und nachherige Zerkleinern derselben. Durch das Kochen wird nicht nur die Stärke in den der Einwirkung der Diastase zugänglichsten aufgequollenen Zustand versetzt, sondern vermöge der zelligen Structur der Kartoffeln und der Lostrennung der Zellen von einander beim Kochen die vollkommenste und gleichartigste Auseinandertheilung der Stärkepartien ermöglicht. Es ist also wesentlich dabei, daß vor oder während des Kochens die organische Structur der Kartoffeln, die Integrität ihrer Zellwandungen nicht verletzt werde (weshalb z. B. erfroren gewesene oder kranke Kartoffeln sich schwieriger in den geeigneten Zustand versetzen lassen), daß sie gehörig gar kochen, und nachher keine ihre Lockerheit beeinträchtigende Einwirkung erfahren. Die zweckmäßigste und daher allgemein übliche Art des Kochens der Kartoffeln ist diejenige mit Wasserdämpfen. Es gehört daher schon darum in jede Brennerei ein Dampfkessel, dessen Dimensionen groß genug sein müssen, um neben den anderen Zwecken, welche er zu erfüllen hat, auch das Dämpfen der Kartoffeln mit zu übernehmen. Man kann annehmen, daß je 100 Kilo Kartoffeln den Dampf von 25 Kilo Wasser zum Garkochen erfordern. Das hölzerne Gefäß, in welchem die Kartoffeln dem Wasserdampfe ausgesetzt werden, heißt das Dampffaß. Seine Größe richtet sich nach der auf einmal zu verarbeitenden Kartoffelmenge. Im oberen Boden hat es eine dampfdicht verschließbare Oeffnung zum Einschütten der Kartoffeln, eine andere desgleichen unten an der einen Seite über dem Siebboden zum Entleeren, eine dritte im oberen Boden oder an dem oberen Theile der Seitenwand zum Einlassen des Dampfes, und eine vierte unten zum Ablassen des condensirten Wassers. Der Siebboden, auf welchen die Kartoffeln zu liegen kommen, ist in geringer Entfernung vom untern Boden und so eingelegt, daß er etwas abwärts gegen die zum Herausnehmen der Kartoffeln dienende Oeffnung geneigt ist. Die Aufstellung des Dampffasses wird so beschafft, daß es sich leicht füllen läßt und die gargekochten Kartoffeln sogleich in den Rumpf des zum Zerkleinern dienenden Quetschapparates fallen. Vor dem Einschütten in das Dampffaß läßt man die Kartoffeln, damit locker anhängende Erde und Steine abfallen, über ein schrägliegendes Lattengestell laufen, und wäscht sie dann mittelst der bei der Stärkefabrikation zu erwähnenden Waschtrommel. Das Kochen selbst geschieht einfach, indem man durch den geöffneten Dampfhahn die Wasserdämpfe in das Faß einläßt, und nur dafür sorgt, daß die Dämpfe reichlich genug einströmen, um das Garkochen möglichst zu beschleunigen; dasselbe darf bei guten und gesunden Kartoffeln nicht viel über eine Stunde dauern; sobald es erreicht ist, was man mittelst eines besonderen in die Kartoffelmasse eingestoßenen

Visitireisens erkennt, schließt man den Dampfhahn, und beeilt sich, die Kartoffeln zu zerkleinern. — Die einfachste und dem Zwecke hinreichend entsprechende Zerkleinerungseinrichtung ist die sogenannte Kartoffelquetsche, bestehend aus einem Paar gußeiserner hohler an der Peripherie glatt abgedrehter Walzen, welche bei der Umdrehung sich gegen einander bewegen, und die dazwischen hindurchgehenden Kartoffeln zerquetschen. Der Brei, durch unterhalb der Walzen angebrachte Messer beständig abgestrichen, fällt in einen hölzernen Kasten, oder auch sogleich in den Vormaischbottich. Ist Maschinenkraft für die Brennerei disponibel, so wird dieselbe zweckmäßig auch für das Quetschen der Kartoffeln benutzt, indem man sie auf eine an der Triebwelle der Kartoffelmühle befestigte Riemenscheibe überträgt. Rasches Arbeiten ist hierbei schon darum wünschenswerth, weil sonst der zu lange im Dampffaß bleibende Theil der Kartoffeln die mürbe Beschaffenheit, welche er unmittelbar nach dem Dämpfen hatte, wieder verliert. — Zum Dämpfen der Kartoffeln wendet man seit einiger Zeit vielfach höheren Druck an, wodurch die dazu erforderliche Zeit sehr abgekürzt wird; ebenso werden zum Quetschen verschiedene Maschinen benutzt, auf deren Beschreibung hier nicht näher eingegangen werden kann.

Der Behälter, in welchem der zur Zuckerbildung dienende Einmaischungsproceß vorgenommen wird, heißt Vormaischbottich. Geschieht der mechanische Theil der beim Einmaischen nöthigen Arbeit durch eine besondere von Maschinenkraft bewegte Maischmaschine, so ist der Bottich rund und unter der Quetsche aufgestellt; bei der Verrichtung der Maischarbeit durch Menschenhände hat er meist eine ovale Form und steht gewöhnlich neben der Quetsche und hinreichend frei, so daß man bequem um ihn herumgehen kann. Bei der ganzen Leitung des Einmaischprocesses kommt es darauf an, die Malzdiastase vor jeder ihre Wirksamkeit zerstörenden Erhitzung zu bewahren, ihre mäßige Lösung aber bei der für die Diastasewirkung günstigsten Temperatur von 63 bis 65° C. mit der geklärten Kartoffelmasse möglichst innig und hinreichend lange in Berührung zu bringen. In der Ausführung dieser Aufgabe sind mancherlei Modificationen möglich, welche alle dem Zweck entsprechen können, und sich hauptsächlich dadurch von einander unterscheiden, daß man entweder nicht alles disponible Malz auf einmal in den Bottich bringt, sondern in mehrere Portionen vertheilt nach Maßgabe der fortgesetzten Einschüttung der zerquetschten Kartoffeln; oder wie es allgemeiner üblich geworden ist, es wird das zerkleinerte Malz einige Zeit, bevor die Kartoffeln gar gekocht sind, in dem Vormaischbottich mit einem Theil des zur Verwendung stehenden Wassers, etwa 17 Kilo auf 100 Kilo Kartoffeln, digerirt, damit, wenn der Einmaischungsproceß vor sich gehen soll, d. h. wenn man mit dem Quetschen der Kartoffeln beginnt, die Diastase gelöst sei. Daß dies bei grünem Malze minder rasch und vollkommen geschieht, so möchte es wohl der Mühe werth sein, das zerquetschte Malz durch eine entsprechende mechanische Vorrichtung mit dem Wasser in Berührung zu einem feinen Brei zu zerreiben. Wichtig ist es, dem Wasser, womit das Malz ausgezogen wird, — es

möge Extractionswasser heißen, — genau eine solche Temperatur zu geben, daß durch das allmälige Zuschütten der gequetschten Kartoffeln und deren Mengung mit dem wässerigen Malzgemische die ganze Maische auf den der Zuckerbildung günstigsten Wärmegrad, also auf 63 bis 65° C. gebracht werde. Da bei der Erzielung dieser Temperatur verschiedene Bedingungen concurriren, welche nicht immer und überall dieselben sind, so läßt sich von vornherein kein bestimmter Temperaturgrad für das Extractionswasser angeben: dasselbe wird um so kälter sein müssen, je heißer die Kartoffeln vermöge beschleunigten Quetschens in den Vormaischbottich kommen, je höher die Temperatur des Locals, je größer die verarbeiteten Mengen des Materials und je mehliger die Kartoffeln sind. Der letztere Umstand wird nämlich dadurch ein bedingendes Moment, daß die trockne Substanz der Kartoffeln eine geringere Wärmecapacität hat als das Wasser, daher 100 Kilo Kartoffeln eine um so größere Steigerung der Temperatur der Maische bewirken müssen, je wässeriger sie sind und umgekehrt. Der Unterschied kann so groß sein, daß bei wässerigen Kartoffeln das Extractionswasser nur 19° warm sein darf, während es bei mehligen Kartoffeln die Temperatur von 30° haben muß. Jede Portion gequetschter Kartoffeln, welche in den Vormaischbottich kommt, muß hier sogleich auf das innigste mit dem Malzgemische durchgemengt werden. Die Eintheilung der einzelnen Arbeiten betreffend, so ist noch daran zu erinnern, daß das grüne Malz nicht in Vorrath gequetscht sein darf, weil es im zerkleinerten Zustande leicht säuert; es darf also erst kurz vor der Anmengung mit dem Extractionswasser gequetscht werden. Nach Maßgabe der allmäligen Erhöhung der Temperatur in dem Vormaischbottich wird die Consistenz der Maische durch gesteigerte Einwirkung der Diastase auf die Stärke dünnflüssiger, wenn auch nach dem jedesmaligen Einschütten einer Portion Kartoffeln die mechanische Bearbeitung sehr erschwert erscheint. Während des ganzen Processes muß man die Temperatur der Maische wiederholt controliren, um sie eventuell durch heißes und kaltes Wasser so corrigiren zu können, daß doch zuletzt, wenn alle Kartoffeln darin sind, der richtige Wärmegrad erreicht sei. Bei irgend größerem Fabrikbetriebe wird die Maischarbeit durch eine Maschine verrichtet. Dieselbe besteht aus einer verticalen, in der Mitte des Vormaischbottichs aufgerichteten Welle, an welcher lange messerförmige Querarme befestigt sind, welche, indem die Welle um ihre Achse bewegt wird, die Maische durchschneiden und vermöge ihrer schrägen Stellung zugleich umwenden. Noch vollkommnere Arbeit liefert die Maschine, wenn sich um den die verticale Welle kreuzenden Querarm eine Hülse dreht, an welcher Messer befestigt sind, so daß diese die Maische zugleich in horizontaler und auf- und niedergehender Bewegung durchschneiden. Die Geschwindigkeit der Umdrehung der Maschine darf nicht über 16 Umgänge in der Minute gesteigert werden. Nach beendigter Mischung des Malzes mit den Kartoffeln deckt man den Bottich zu, um der Maische so lange die der Zuckerbildung günstige Temperatur zu erhalten, bis durch zugesetzte Jodlösung keine Stärkereaction mehr beobachtet wird. Dies muß, wenn alle Bedingungen

erfüllt waren, nach 1 bis 1½ Stunden erreicht sein. Es ist zwar unvermeidlich, daß bei dieser andauernden hohen Temperatur ein Theil des Zuckers in Milchsäure verwandelt werde, aber der hieraus hervorgehende Verlust kommt nicht in Betracht gegen die Nachtheile, welche aus unvollendeter Zuckerbildung erwachsen, und da er sich ohne dies auf keine Weise ganz vermeiden läßt, so muß man ihn hinnehmen, und dabei nur darauf bedacht sein, daß er das unumgängliche Maß nicht überschreite. Daher wird nach vollendeter Zuckerbildung für möglichst beschleunigte Abkühlung der Maische gesorgt. Man bringt sie zu dem Zweck auf das Kühlschiff, ein flaches und in den seitlichen Dimensionen hinreichend weites Gefäß, daß die Maische eine nicht mehr wie höchstens 3 Zoll hohe Schicht darin bildet; es ist meist auf einem hohen luftigen Anbau neben der Brennerei aufgestellt. Um die abkühlende Wirkung der Luft noch mehr zu befördern, rührt man die Maische, während sie sich auf dem Kühlschiffe befindet, mit Krücken oder durch eine besondere Maschine, bis sie soweit abgekühlt ist, daß man nachher mit dem zum Verdünnen noch zur Disposition stehenden kälteren Wasser (60 Kilo pro 100 Kilo Kartoffeln, oder vielmehr nach Maßgabe der beim Abkühlen verdunsteten Wassermenge noch etwas mehr) die richtige Gährungstemperatur erreicht. Ist letztere zu 20° C. festgesetzt, und hat das Kühlwasser die Temperatur von 10°, so muß die Maische auf dem Gährschiff bis ungefähr 22° abgekühlt sein. — Die Gährungstemperatur oder vielmehr der Temperaturgrad, bei welchem der Gährungsproceß eingeleitet wird, richtet sich nach der Localität, nach der Jahreszeit, nach der Menge des Gährungsgemisches, überhaupt nach den äußern Bedingungen, welche auf den Grad der Steigerung der Wärme bei der Gährung von Einfluß sind.

Die Gährung wird ebenso wie bei der Bierwürze durch zugesetzte Hefe eingeleitet. Man bedient sich in Brennereien nicht reiner Hefe, sondern eines hefereichen, in voller Gährung begriffenen Gemisches, welches man sich selbst bereitet, indem man ein hinreichendes Quantum Maische besonders zu diesem Zwecke darstellt, und dasselbe so behandelt, daß es bei seiner Gährung die Bedingungen der Erzeugung einer reichlichen und kräftigen Hefe erfüllt. Die Grundsätze, nach welchen man verfährt, um reine Hefe darzustellen, sind zum Theil nur darauf berechnet, die physikalischen Bedingungen zu erfüllen, wodurch die bei einem Gährungsproceß erzeugte Hefe von den begleitenden Substanzen des Gährungsgemisches mechanisch getrennt werden kann. Dieses Motiv hat auf die Darstellung der gewöhnlichen zur Hervorrufung des Gährungsprocesses in Branntweinmaischen dienenden Hefegemische keine Anwendung, sondern es kommt hierbei nur darauf an, das Gemisch aus Materialien zusammenzusetzen, welche ihren Bestandtheilen nach zur reichlichen Erzeugung von Hefepilzen geeignet sind: außer der zunächst nöthigen gährungsfähigen Substanz, dem Zucker, müssen sie eiweiß- oder kleberartige Verbindungen in genügender Menge enthalten; die Erfahrung hat aber gelehrt, daß zu reichlicher Hefeerzeugung auch die Gegenwart freier organischer Säuren wesentlich mitwirkt. Weinsteinsäure oder andere eigentliche Pflanzensäuren würden viel zu kostbar sein, um für diesen Zweck in

Frage kommen zu können (wenn man nicht etwa in einzelnen Fällen in den reichlichen Besitz saurer Fruchtsäfte wildwachsender Pflanzen, z. B. von Sorbus aucuparia, Vaccinium Oxycoccos ꝛc. gelangen kann); man ist daher meistens auf Milchsäure angewiesen, deren Erzeugung in der Hefemaische keine Schwierigkeit hat, da es nur nöthig ist, nach beendeter Zuckerbildung die Maische langsam abkühlen zu lassen. Zu Gunsten der Milchsäure giebt man das zu ihrer Entstehung nöthige Quantum Zucker und die diesem entsprechende Alkoholausbeute preis, weil die kräftigere Gährung, welche sie veranlaßt, das Deficit reichlich deckt. Nur muß man die Essigbildung verhüten, denn diese würde das gährende Hefegemisch zu einem die ganze Maische inficirenden Essigfermente machen, und den Alkoholertrag bedeutend verkürzen. Je nachdem man Malz- oder Getreideschrot oder ein Gemisch von Malzschrot und Kartoffeln zur Bereitung der Hefemaische benutzt, nennt man die damit dargestellte Kunsthefe Getreidehefe oder Kartoffelhefe. Erstere giebt die größere Garantie des Gelingens, da das Material leichter von gleichmäßig guter Beschaffenheit zu haben ist. Man nimmt dazu gewöhnlich Malzschrot oder Schrot von ungemaltztem Roggen. Die hölzernen Gefäße, in welchen die Hefe bereitet wird, sind inwendig mit einem dauerhaften, die Poren des Holzes verschließenden, der auflösenden Wirkung der heißen Maische widerstehenden und von Zeit zu Zeit zu erneuernden Firniß angestrichen oder, wie dies jetzt meistens geschieht, mit Kupferblech ausgefüttert. Es sind immer gleichzeitig drei solcher Hefegefäße in Gebrauch, da die in dem ersten zubereitete Maische erst am dritten Tage zur Verwendung fertig ist. Die Darstellung der Getreidehefe geschieht auf folgende Weise: Ungefähr um die Zeit, wo die Kartoffeln gedämpft werden, maischt man das Schrotquantum, welches der in Gährung zu versetzenden Menge Maische entspricht (auf je 100 Kilo Kartoffeln $1\frac{1}{4}$ bis $1\frac{1}{2}$ Kilo trocknes Schrot oder 2 bis $2\frac{1}{2}$ Kilo gequetschtes grünes Malz), mit so viel Wasser ein, daß das Gewicht des Wassers zur trocknen Substanz in dieser Maische sich ungefähr wie $2\frac{1}{2}$ zu 1 verhält, und sorgt dafür, daß das Gemisch, ohne Beeinträchtigung der Malzdiastase durch Verbrühung, die Temperatur von 65° C. erreicht, also den zur Zuckerbildung günstigen Wärmegrad. Das Gefäß wird darauf zugedeckt, und etwa 36 Stunden ruhig hingestellt. Innerhalb dieser Zeit muß die Temperatur durch gleichmäßige langsame Erkaltung bis 25° erniedrigt sein, und man findet durch einen acidimetrischen Versuch, daß in Folge der inzwischen stattgefundenen Milchsäurebildung der ursprünglich in der Maische enthalten gewesene Säuregehalt sich auf das 7fache vermehrt hat. Als Hefe, durch welche nun die Maische in Gährung versetzt wird, benutzt man das erste Mal Preßhefe oder Bierhefe, bei allen späteren Processen einen deshalb besonders zurückgesetzten Theil der zuletzt bereiteten Kunsthefe. Vermöge der hohen Temperatur, bei welcher die Hefemaische angestellt wurde, beginnt alsbald ein lebhafter Gährungsproceß; wenn derselbe nach 12 bis 16 Stunden sein höchstes Stadium erreicht hat, muß die Branntweinmaische so weit sein, daß sie in Gährung versetzt werden soll, da die Hefemaische gerade in dem Momente ihres

eigenen lebhaftesten Gährungsstadiums am kräftigsten gährungserregend wirkt. — Die Kartoffelhefe unterscheidet sich von der reinen Getreidehefe nur dadurch, daß dazu etwas weniger Schrot, dafür aber neben 1 Kilo trocknem Malzstoff und dem $2^1/_2$fachen Gewichte Wasser auf 100 Kilo eingemaischter Kartoffeln etwa $2^1/_2$ Kilo von der eben in der Zuckerbildung begriffenen Kartoffelmaische verwandt werden.

Das Vormaischen der Branntweinmaische mit Hefe nennt man das Anstellen derselben. Es geschieht ganz einfach durch Entleerung des Hefegefäßes (nachdem aus letzterem der nöthige Antheil Mutterhefe für die fernere Hefeerzeugung abgenommen ist) in den Gährungsbottich, und innige Mengung des Inhalts mit der eben vom Kühlschiff gekommenen Maische. Diese beginnt nun alsbald zu gähren und bietet theils alle den Gährungsproceß begleitenden allgemeinen Erscheinungen dar, also Temperaturerhöhung (um 8 bis 12 Grade und mehr), Kohlensäureentwickelung und die dadurch bedingte aufsteigende Bewegung der gährenden Masse, und das neben verminderter Süßigkeit immer deutlichere Hervortreten eines weinigen Geschmacks; theils sind die Erscheinungen durch die besondere Eigenthümlichkeit des Gemisches und durch Nebenwirkungen mannigfaltig modificirt. Den Verlauf der Gährung in Bezug auf die Alkoholausbeute, welche erwartet werden darf, controlirt man gewöhnlich nur nach den durch Auge, Geruch und Geschmack wahrnehmbaren Erscheinungen; zu einer rationellen Ueberwachung des ganzen Brennereibetriebes genügen aber alle diese Wahrnehmungen nicht, so sehr sie auch dem Urtheile des vielerfahrenen Praktikers zu Hülfe kommen mögen. Der nach wissenschaftlichen Grundsätzen urtheilende Branntweinbrenner wird sein Augenmerk noch besonders auf den zunehmenden Säuregehalt der Maische und auf ihre Attenuationsverhältnisse zu richten suchen; beiderlei Prüfungen sind aber schon dadurch erschwert, daß die Maische eine große Menge unlöslicher Stoffe (Kartoffelschalen, Malzhülsen und unzerkleinert gebliebene Zellmassen der Materialien) enthält, und daher ein möglichst klares Filtrat hergestellt werden muß. Den Säuregehalt der Maische prüft man nach der gewöhnlichen acidimetrischen Methode, nämlich mit einer titrirten stark verdünnten Alkalilösung, und kann diesen Versuch noch dahin erweitern, daß man eine abgewogene Menge des klaren Filtrats der Maische in zwei Hälften theilt, von welchen zuerst die eine unmittelbar der Prüfung unterworfen wird, darauf die andere, nachdem sie bis zum Trocknen abgedampft und darauf wieder in Wasser gelöst war: beim Abdampfen verflüchtigt sich nämlich die etwa vorhandene Essigsäure, und ihre Menge ergiebt sich aus dem Unterschiede im Säuregehalte beider Proben. Was die Ermittelung der Attenuationsverhältnisse betrifft, so muß darüber auf die specielleren Werke (Balling's Gährungschemie 2c.) verwiesen werden. Das höchste Gährungsstadium, wenigstens soweit es aus den äußern Erscheinungen ersichtlich ist, pflegt 16 bis 20 Stunden nach dem Anstellen eingetreten zu sein. Wenn nach 30 Stunden die aufsteigende Bewegung in der Maische ganz aufgehört hat, rührt man die Maische noch einmal durch, um die mehr nach der Oberfläche hin geführte Hefe mit der übrigen Masse wieder zu ver-

mischen und dadurch womöglich einen neuen Gährungstrieb in die Maische zu bringen, zugleich aber auch der Disposition zur Essigbildung vorzubeugen, welche dadurch leicht eintreten kann, daß die an die Oberfläche geführten Hülsen ꝛc. zur Absorption von Sauerstoff besonders geneigt sind. — Was den Gährungsraum, die Aufstellung der Gährungsbottiche und überhaupt alles auf Localität und Geräthschaften Bezügliche betrifft, so gelten darüber ähnlich wie bei der Bierbrauerei als leitende Normen: eine mittlere gleichmäßige Temperatur und die größte Reinlichkeit, letztere besonders beobachtet durch peinlichste Sorgfalt beim Auswaschen der Bottiche, sowie durch Verhütung des Uebergährens und Verschüttung von Maische oder sofortige Entfernung des an der äußern Wand der Bottiche herab und auf den Fußboden Geflossenen. Wenn, wie es gewöhnlich geschieht, am vierten Tage nach der Einmaischung die Destillation stattfinden soll, so muß die Gährung bis dahin ganz oder wenigstens so vollendet sein, daß keine fernere Alkoholausbeute zu erwarten ist.

§. 57. Von den Mehlfrüchten, welche außer den Kartoffeln zur Spiritusfabrikation dienen können, empfiehlt sich am meisten der Roggen sowohl durch gewöhnlich relativ größere Wohlfeilheit, als durch die Leichtigkeit, womit er sich verarbeiten läßt; ganz besonders aber verdient er vor den übrigen Getreidearten den Vorzug, wenn Preßhefefabrikation ein Nebenerwerb der Branntweinbrennerei ist, weil er erfahrungsmäßig eine Maische giebt, in welcher sich viel und eine leicht abscheidbare Hefe bei der Gährung bildet. Die Art der Verarbeitung von Getreide zu Spiritus geschieht nach denselben Principien, wie diejenige der Kartoffeln, nur mit dem Unterschiede, daß eine Vorbereitung durch Kochen nicht nothwendig ist, vielmehr bloßes Schroten und der im Uebrigen den Bedingungen der Zuckerbildung möglichst entsprechende Einmaischungsproceß vollkommen genügt. Malz ist dabei ebenso wie bei der Kartoffelbrennerei unentbehrlich, und wird von demselben ein im Verhältniß weit größeres Quantum als zum Einmaischen von Kartoffeln angewandt. Gewöhnlich rechnet man auf 3 Gewichtstheile rohes Getreide 1 Theil trocknes Malz, oder auf 4 Theile von jenem 1 Theil trockne Substanz grünen Malzes. Das Verhältniß trockner Substanz zu Wasser in der Getreidemaische ist dasselbe wie in der Kartoffelmaische (1 : 4); wohl aber muß dünner gemaischt werden, wenn es sich um Hefefabrikation handelt. Von dem zur Herstellung jenes Verhältnisses erforderlichen Wasser rechnet man etwas mehr als die Hälfte zum Einmaischen, das übrige zum Zukühlen. Aus der Menge von Wasser, welche zum Einmaischen einer bestimmten Menge Schrot bestimmt ist, aus der Temperatur des letzteren und aus der ein für allemal feststehenden Einmaischungstemperatur von 65° C. berechnet sich leicht, welche höhere Temperatur das Maischwasser haben muß, um jenen Temperaturgrad in der Maische hervorzubringen; bei dieser Berechnung muß aber noch die Wärmecapacität des Schrotes und die auf die Temperatur noch sonst influirenden Umstände (Lufttemperatur des Maischraumes ꝛc.) mit in Betracht kommen. — Zuerst gießt man das Maischwasser in den Vormaischbottich, und schüttet dazu das Schrot mit der Vorsicht, daß die Malzdiastase nicht verbrüht werden kann, was

wenigstens partiell unfehlbar geschehen würde, wenn man das Schrot in kleineren getheilten Portionen mit dem heißen Wasser mengen wollte. Die Gefahr für das Malz wird dadurch vermieden, daß man zuerst das ungemalzte Getreide in dem heißen Wasser vertheilt, und dazu unter rascher und kräftiger Durcharbeitung des Gemenges das Malzschrot rasch hinzufügt. Sehr verbreitet ist das Einmaischen mit Dampf, was einfach dadurch bewerkstelligt wird, daß man das Schrotgemenge mit kaltem Wasser einteigt und aus einem bis nahe an den Boden des Vormaischbottichs gehenden Dampfrohre Wasserdämpfe einströmen läßt, bis die richtige Temperatur erreicht ist; man muß dann nur gleichfalls für kräftiges Umrühren sorgen, damit der heiße Dampf in dem Momente und an dem Orte des Eintretens in die Maische keine zu starke Erwärmung bewirken könne; zugleich ist die Vermehrung der Wassermasse durch die verdichteten Dämpfe in Anschlag zu bringen, beim Einteigen also eine entsprechend kleinere Menge Wasser anzuwenden. Für die zweckmäßigste Art des Einmaischens würde sich diejenige empfehlen, wo die Erwärmung des kalt eingeteigten Gemisches, ähnlich wie beim Läutern des Rübensaftes, vermittelst eines doppelten kupfernen Bodens, womit der Maischbottich versehen ist, geschieht, indem nämlich in den Zwischenräumen zwischen beiden Böden Wasserdämpfe eintreten, während die Maische durch Händearbeit mit Maischhölzern oder zweckmäßiger durch die Maischmaschine kräftig bearbeitet wird, bis sie die Temperatur von 65° erreicht hat. Soll das einzumaischende Getreide nicht geschroten, sondern durch Quetschen zerkleinert werden, so genügt für das Malz ein zweimaliges Aufschütten auf die Quetsche, damit es den gehörigen Grad der Zerkleinerung erfahre; das ungemalzte Getreide muß aber zuvor durch Wasser aufgequollen sein, und wird zu dem Ende ähnlich behandelt, wie wenn es gemalzt werden soll. Das beim Einquellen aufgenommene Wasserquantum wird von dem Gewichte des für trockene Materialien berechneten Maischwassers in Abzug gebracht. Nach vollendeter Zuckerbildung gelten für die weitere Behandlung der Getreidemaische mit geringen Modificationen dieselben Regeln wie für die Kartoffelmaische. Die zum Anstellen nöthige Hefemenge ist verhältnißmäßig größer: auf 100 Kilo Getreide darf man ungefähr 5 Kilo Malzschrot rechnen, um aus diesem die erforderliche Menge Hefemaische zu bereiten.

Die Fabrikation der Preßhefe verbindet sich unter gewissen günstigen Verhältnissen vortheilhaft mit der Getreidebrennerei. Es kommt hierbei darauf an, diejenigen Bedingungen zu erfüllen, wodurch sowohl viel Hefe erzeugt, als auch die mechanische Abscheidung derselben erleichtert wird. Da die Hefe, wie wir wissen, reich an stickstoffhaltiger Substanz ist, so müssen die Materialien, welche zu reichlicher Erzeugung derselben dienen sollen, durch größeren Gehalt an dergleichen Verbindungen ausgezeichnet sein. Schon darum eignen sich Kartoffeln weniger zur Hefefabrikation als Getreidearten; außerdem aber geben sie selbst bei vollkommenster Zerkleinerung und bei genauester Erfüllung aller auf die Zuckerbildung bezüglichen Bedingungen niemals eine Maische von demjenigen Flüssigkeitsgrade, welcher das Emporsteigen eines hefereichen

Schaumes bei der Gährung gestattet. In beiderlei Beziehungen hat Getreide den Vorzug und unter den Getreidearten hat die Erfahrung den Roggen als das ergiebigste Material kennen gelehrt. Der kleberartige Bestandtheil desselben im Gemisch mit Dextrin und bei Gegenwart freier Säure scheint die Erzeugung von Hefepilzen ganz besonders zu begünstigen. Beim Einmaischen und den weiteren Proceduren verfährt man im Allgemeinen nach denselben Grundsätzen, wie zum Zwecke der bloßen Alkoholerzeugung; das specielle Verfahren ist aber in mehreren Einzelheiten etwas modificirt: namentlich wendet man ein Verhältniß von Wasser zu trockner Substanz an, welches bei dem zur Gährung angestellten Gemische mindestens von 6 : 1, also erheblich größer ist, als wo man nur darauf bedacht sein muß, aus einem gegebenen Gährbottichraume möglichst viel Alkohol zu gewinnen; von jener Wassermenge dienen $^2/_3$ zum Einmaischen; statt des übrigen zum Zukühlen bestimmten Drittels wird häufig abgeklärte und gehörig abgekühlte Schlempe angewandt. Die zu verarbeitenden trocknen Materialien (1 Theil Gerstenmalz und 3 Theile Roggen) werden feiner wie gewöhnlich geschroten und bleiben in diesem zerkleinerten Zustande vor ihrer Verwendung einige Zeit der Luft ausgesetzt. Das Einmaischen geschieht bei einer Temperatur von nicht mehr wie 63° C., nach vollbrachter mechanischer Maischarbeit läßt man aber die Maische etwas länger stehen, damit im Anschluß an die Zuckerbildung eine schwache Säuerung eintrete. Durch Anstellen bei 25° erzielt man einen Gährproceß, welcher, weil er lebhafter und mit starkem Schäumen verbunden ist, einen entsprechend größern Gährbottichraum nothwendig macht. Ein sehr gebräuchlicher Zusatz von Schwefelsäure zur Maische scheint die von den Praktikern gerühmte günstige Wirkung dem Umstande zu danken, daß durch die Säure eine größere Menge von dem für die Ernährung der Hefepilze nöthigen Eiweiß gelöst wird. Wenn die Maische etwa 14 Stunden nach dem Anstellen in das der äußeren Erscheinung nach höchste Gährungsstadium getreten ist, wird der die Oberfläche bedeckende trübe blasige Hefeschaum abgeschöpft, und dies auch wohl nach einiger Zeit wiederholt. Die hefige Flüssigkeit, zu welcher der Schaum alsbald zusammensinkt, wird, nachdem sie durch ein Haarsieb von den beigemengten hülsigen Theilen getrennt ist, mit ihrem mehrfachen Volumen kalten Wassers vermischt, und bleibt in einem Sedimentirgefäße stehen, bis sich die Hefe abgesetzt hat; darauf rührt man den Bodensatz wieder mit kaltem Wasser an, läßt ihn von Neuem absetzen und füllt ihn dann in dicht gewebte doppelte leinene Beutel, welche, nachdem das Wasser möglichst abgelaufen ist, unter einer Hebel- oder Schraubenpresse einem allmälig gesteigerten Drucke ausgesetzt werden, bis die darin zurückgebliebene Hefemasse plastische Consistenz angenommen hat; sie wird nun aus den Beuteln herausgenommen und durch Kneten mit den Händen zu runden Ballen geformt, in welchen sie als Waare in den Handel kommt. Da das Wasser sich schwer aus der Hefe pressen läßt, so wird derselben vor dem Pressen Kartoffelstärke (bis zu 20%) zugesetzt; natürlich verliert der Werth der Hefe entsprechend dabei. Die Ausbeute an reiner Preßhefe (mit 50 Proc. Feuchtigkeit) beträgt 5 bis 6, sogar bis 11 Proc. vom Gewichte des eingemaischten Schrotquantums.

§. 58. Die Destillation ist, wie schon die Namen „Branntwein“ und „Brennerei“ ausdrücken, ein wesentlicher Theil des ganzen Processes; sie ist das einzige Mittel, aus Wein, Bier, gegohrener Branntweinmaische und anderen durch alkoholische Gährung gewonnenen Flüssigkeiten den Alkohol frei von den nicht flüchtigen Bestandtheilen dieser Gemische und mit vermindertem Wassergehalte abzuscheiden. Worauf die Destillation im Allgemeinen beruht, ist im ersten Bande bei den physikalischen Eigenschaften des Wassers auseinandergesetzt. Um die dort entwickelten Grundsätze auf die Destillation der Branntweinmaische anzuwenden, muß zunächst die Zusammensetzung, welche letztere nach vollendeter Gährung darbietet, und außerdem das besondere Verhalten des Alkohols und seiner wässerigen Gemische bei der Destillation berücksichtigt werden. Die gegohrene Maische unterscheidet sich äußerlich von der ungegohrenen durch hellere Färbung, geringere Schleimigkeit und Consistenz, charakteristischen weinigen Geruch, und säuerlich-weinigen Geschmack. Ihre Bestandtheile sind außer Wasser und Alkohol: Pflanzenfaser (Hülsen und sonstige Zellpartien des Getreides und der Kartoffeln), Stärkereste, welche der Zuckerbildung beim Einmaischungsprocesse entgangen waren, und welche namentlich bei der Kartoffelmaische in Form unzertheilt gebliebener Kartoffelstücke leicht zu unterscheiden sind; ferner Dextrin und selbst nicht selten kleine Reste unzersetzt gebliebenen Zuckers; sodann Milchsäure und Essigsäure, von welchen die erstere stets in bemerklicher Menge vorhanden ist, während die Gegenwart der Essigsäure bei gut verlaufenem Gährungsproceß auf ein Minimum reducirt bleiben muß; außer diesen beiden Säuren lassen sich kleine Mengen von Propionsäure und Baldriansäure und die ursprünglich in den Materialien enthalten gewesenen organischen Säuren, von unorganischen Säuren hauptsächlich Phosphorsäure voraussetzen; auch die vorhandene Kohlensäure verdient hier mit erwähnt zu werden, sofern sie bei der Destillation entweicht und dadurch zu besonderen, wenn auch untergeordneten Erscheinungen Veranlassung giebt; von Interesse sind unter den stickstofffreien Bestandtheilen der Maische ferner diejenigen, welche außer Wasser, Alkohol und Essigsäure in das Destillat mit übergehen und den fuseligen Gemengtheil desselben (beim Kartoffelbranntwein hauptsächlich Amylalkohol) ausmachen; an stickstoffhaltigen Bestandtheilen enthält die Maische unverändert gebliebene eiweiß- und kleberartige Stoffe und Hefe, außerdem aber auch Ammoniumsalze, Asparagin und andere Stoffe, welche in geringerer Menge ursprünglich in den Materialien vorhanden waren; endlich möchten noch die bekannten unorganischen Salze der Mehlfrüchte und des Wassers zu nennen sein. Von allen diesen Stoffen kommen für den Destillationsproceß hauptsächlich Wasser und Alkohol, daneben auch die den dicklichen Zustand der Maische bedingenden Substanzen in Betracht, letztere sofern sie das Kochen erschweren und die Nothwendigkeit der Destillation durch Dampf motiviren, seitdem das Dickmaischen üblich geworden ist. — Der Alkoholgehalt der abgegohrenen Maische würde sich im voraus mit einiger Sicherheit berechnen lassen, wenn man voraussetzen dürfte, daß alle Stärke beim Einmaischungsproceß in Zucker und aller

so gebildete Zucker durch die Gährung in Kohlensäure und Alkohol verwandelt wurde. Obschon diese Voraussetzung in der Wirklichkeit niemals zutreffen kann, so dürfen wir doch die darauf begründete Rechnung benutzen, um bei gegebener Qualität der Materialien die Leistungen eines Brennereibetriebes, d. i. die wirkliche Alkoholausbeute, welche er liefert, nach dem Maßstabe des berechneten idealen Maximums richtig zu beurtheilen, um schon vorher die einzelnen Operationen während ihres Verlaufes zu controliren. Da 1 Molekül Stärke bei deren Umwandlung in Traubenzucker die Elemente von 1 Molekül Wasser aufnimmt, oder da aus 162 Gewichtstheilen Stärke 180 Gewichtstheile Zucker werden, letztere aber 92 Gewichtstheile Alkohol geben, so entsprechen 100 Theilen Stärke 56,79 Alkohol. Beträgt nun der Stärkegehalt einer Kartoffelsorte 20 Procent, so berechnen sich als Alkoholausbeute von 100 Kilo solcher Kartoffeln 11,358 Kilo, oder bei Kartoffeln von 18 Procent Stärkegehalt 10,222 Kilo Alkohol. Zu 100 Kilo Kartoffeln kommen beim Einmaischen und durch die Hefenmaische noch 5 Kilo trockner Substanz an Malz, worin an alkoholbildender Substanz (als Stärke veranschlagt) mindestens die Hälfte gerechnet werden darf, also 2,5 Kilo, entsprechend 1,419 Kilo Alkohol; die gegohrene Maische von 100 Kilo Kartoffeln und dem zugehörigen Malze müßte also 12,777 resp. 11,642 Kilo Alkohol enthalten. Es wurde für die Maische von 100 Kilo Kartoffeln ein Raum von 190 Liter angenommen, wonach diese Maische, wenn sie nur das Gewicht ihres gleichen Volums Wasser hätte, 190 Kilo wiegen müßte, welche Zahl, obgleich das spec. Gewicht der Maische größer als dasjenige des Wassers ist, schon darum nicht für zu hoch gelten darf, weil bei der Annahme von 190 Liter Maischraum auf 100 Kilo Kartoffeln der Steigraum im Gährungsbottich mitgerechnet ist; 100 Gewichtstheile Maische würden demnach 6,725 resp. 6,127 Gewichtstheile Alkohol enthalten. Auf Volumprocente berechnet sich der Alkoholgehalt derselben Maische, indem man davon ausgeht, daß ein Liter absoluter Alkohol bei 15,5° C. 0,7938 Kilo wiegt, zu 16,1 resp. 14,67 Liter absoluten Alkohols in 190 Liter Maische, oder 8,47 resp. 7,72 in 100 Liter Maische. Die wirkliche Alkoholausbeute bleibt hinter diesen Zahlen um so mehr zurück, je unvollkommener der ganze Brennereibetrieb ist. Nach den aus den bestgeleiteten Brennereien entnommenen Erfahrungen darf man das unvermeidliche Deficit zu ungefähr $^1/_5$ der durch obige Rechnung gefundenen Alkoholmenge annehmen und es daher für eine gute Alkoholausbeute halten, wenn 100 Kilo Kartoffeln (mit 20 Proc. Stärkegehalt) nebst dem zugehörigen Malze 12,88 oder nach Abzug des Malzes 11,42 Liter absoluten Alkohol geben. Man pflegt nun durch Zugrundelegung des Litermaßes als Einheit Alkoholmengen auszudrücken, indem man die Zahl, welche die Volumprocentigkeit des betreffenden Alkoholgemisches angiebt, mit der Zahl der Liter multiplicirt; 11,42 Liter 100procentigen oder absoluten Alkohols bezeichnet man also kurz als 1142 Procente (Literprocente) Spiritus. Dieselbe Alkoholmenge ist begreiflicher Weise in der doppelten Literzahl 50procentigen Weingeistes enthalten. Wenn es also heißt: eine Brennerei liefert aus

100 Kilo Kartoffeln excl. Malz 1142 Literprocente Spiritus, so ist damit die Leistung des Betriebes ohne Rücksicht auf die Qualität der Kartoffeln bezeichnet.

Bei der Annahme, daß 100 Kilo Kartoffeln incl. Malz in runder Summe 1000 Procent Spiritus geben, die abgegohrene Maische aber mindestens diese Alkoholmenge enthält, berechnet sich der Alkoholgehalt dieser Maische vor der Destillation zu 5,26 Volumprocenten; die Maische würde also ihrem Alkoholgehalte nach einem schwachen Weine gleichen, und hiernach auch ihr Verhalten bei der Destillation, sofern es sich dabei nur um den Alkoholgehalt handelt, zu bemessen sein. — Denken wir uns ein reines Gemisch von Wasser und Alkohol, welches in 100 Raumtheilen 5,26 Raumtheile Alkohol enthält, so wird durch einen einmaligen Destillationsproceß mittelst eines einfachen, nur aus Retorte und Vorlage bestehenden Destillirapparates kein stärkerer Spiritus gewonnen werden können, da beim Kochen des Gemisches mit den Alkoholdämpfen sich eine große Menge Wasser verflüchtigt. Aus nachstehender von Gröning entworfenen und von Otto verbesserten Tabelle ist der Siedepunkt verschiedener Gemische von Alkohol und Wasser, und der Alkoholgehalt der aus diesen Gemischen, nach Maßgabe ihres eigenen Alkoholgehaltes, beim Kochen derselben entweichenden Dämpfe ersichtlich. Der Alkoholgehalt ist in Volumprocenten und für die Normal-Temperatur von $12\frac{1}{2}^{0}$ R. (= 15,625° C.) ausgedrückt.

Alkoholgehalt der siedenden Flüssigkeit	Siedepunkt derselben		Alkoholgehalt der entweichenden Dämpfe
	° R.	° C.	
90	63	78,8	92
80	63,5	79,4	90,5
70	64	80	89
60	65	81,3	87
50	66	82,5	85
40	67	83,8	82
30	68	85	78
20	70	87,5	71
18	71	88,8	68
15	72	90	66
12	73	91,3	61
10	74	92,5	55
7	75	93,8	50
5	76	95	42
3	77	96,3	36
2	78	97,5	28
1	79	98,8	13
0	80	100	0

Der Kochpunkt eines wässerigen weingeistigen Gemisches von 7 Volumprocenten, welche wir beispielsweise für die abgegohrene Maische annehmen, liegt nach vorstehender Tabelle bei 93,8° C. und der Alkoholgehalt der Dämpfe, welche aus einem solchen kochenden Gemische ent-

weichen, beträgt 50 Volumprocente. Da sich aber selbstverständlich in jedem Momente des fortgesetzten Kochens der Alkoholgehalt des Gemisches vermindert, so wird der Siedepunkt des letzteren stetig höher und der Alkoholgehalt der entweichenden Dämpfe kleiner werden, bis zuletzt aller Alkohol in Dampfform ausgetrieben ist. Gesetzt, es müßte, um dies Ziel vollständig zu erreichen, so viel abdestillirt werden, daß das Destillat dem Volum nach die Hälfte von dem ursprünglichen Gemische beträgt, so wird der Alkoholgehalt dieses Destillates doppelt so groß sein, also 14 Proc. betragen. Ein solches Destillat ist aber noch zu schwach, um als Branntwein zu gelten; die Destillation muß daher so oft wiederholt werden, bis der Alkoholgehalt des Destillates die erwünschte Stärke erreicht hat. Wie viel je nach dem Alkoholgehalte der Maische abzudestilliren ist, um diese zu erschöpfen, hat man durch besondere Versuche festzustellen gesucht. Hiernach würde viel weniger als die Hälfte abzudestilliren sein; bei diesen Versuchen wurden aber Destillirapparate benutzt, welche, so einfach sie auch erscheinen, doch eine theilweise Rectification der Dämpfe vor ihrer Verdichtung bedingen, und außerdem beziehen sie sich auch nur auf eine annähernde Erschöpfung der Maische. Je alkoholhaltiger die Maische ist, ein um so größerer Theil derselben muß in Dampf verwandelt werden, damit sie erschöpft werde. Gall giebt darüber folgende Zahlenverhältnisse:

Aus 100 Pfd. einer 3(gewichts-)procentigen Maische sind 20 Pfd. abzudestilliren (auf 1 Pfd. Alkohol $5^2/_3$ Pfd. Wasser).

Aus 100 Pfd. einer 4(gewichts-)procentigen Maische sind 25 Pfd. abzudestilliren (auf 1 Pfd. Alkohol $5^1/_4$ Pfd. Wasser).

Aus 100 Pfd. einer 5(gewichts-)procentigen Maische sind 29 Pfd. abzudestilliren (auf 1 Pfd. Alkohol $4^4/_5$ Pfd. Wasser).

Aus 100 Pfd. einer 6(gewichts-)procentigen Maische sind 33 Pfd. abzudestilliren (auf 1 Pfd. Alkohol $4^1/_2$ Pfd. Wasser).

§. 59. Der ursprünglich gebräuchliche einfachste Destillirapparat besteht aus einem Gefäße zum Kochen der Maische, der **Blase**, und einem anderen zur Verdichtung der Dämpfe, dem **Kühler** oder **Condensator**. Daß selbst bei diesem einfachen Apparate eine partielle Rectification stattfinden müsse, ist leicht begreiflich, da die Dämpfe, ehe sie aus der kochenden Flüssigkeit in den Condensator gelangen, den obern Raum der Blase und den auf diese aufgesetzten Helm passiren, welche Theile vermöge der Abkühlung ihrer Wandungen durch die umgebende Luft die Temperatur der Dämpfe erniedrigen, und dadurch auf dieselben so wirken, daß eine wässerige Flüssigkeit sich daraus verdichtet, und in die Blase zurückfließt, während die entsprechend alkoholreicher gewordenen Dämpfe in den Condensator gelangen. Die Wirkung dieser Condensation ist aber immer noch lange nicht groß genug, um ein Gesammtdestillat zu gewinnen, welches auch nur die Stärke des gewöhnlichen Branntweins hätte. Dasselbe heißt **Lutter** und muß mindestens einer zweiten Destillation unterworfen werden, um Branntwein von derjenigen Stärke zu liefern, wie er bei diesem Verfahren früher erzielt wurde, nämlich von 52 bis 53 Volumprocenten; hierzu war auch noch eine fractionirte Auf

sammlung des zweiten Destillats erforderlich, d. h. der zuletzt übergehende Theil desselben wurde besonders aufgefangen, um zu einer spätern Destillation wieder mit verwendet zu werden. — Die Blase ist ein kupfernes unten cylinderförmiges Gefäß, der obere Theil konisch verjüngt, so daß der Durchmesser des obern Randes, auf welchen der Helm aufgesetzt wird, nur $^1/_3$ von demjenigen des cylindrischen Theils der Blase beträgt. Die Höhe des cylindrischen Theils der Blase verhält sich, wenn die Destillation durch directes Feuer bewerkstelligt werden soll, zum Querdurchmesser etwa wie 1 zu 3. Ein am untern Theile der Blase unmittelbar über dem Boden befindliches 2 bis 3 Zoll weites und mit einem Hahne versehenes Rohr dient zum Ablassen der nach dem Abdestilliren des Alkohols in der Blase zurückgebliebenen Schlempe. Die Capacität der Blase betrug in den durch die Güte ihres Branntweins früher berühmten Brennereien zu Nordhausen 500 bis 1000 preuß. Quart (1 Quart = 1,145 Liter); bei ununterbrochenem Betriebe konnte eine Blase täglich 5mal, also im Ganzen 2500 bis 5000 Quart Maische, abdestillirt und nachher noch der Lutter verarbeitet werden. — Nach den von der Dampfkesselfeuerung entnommenen Erfahrungen genügt 1 Quadratfuß dem Feuer ausgesetzte Fläche, um dem Wasser in dem Kessel so viel Wärme mitzutheilen, daß innerhalb 1 Stunde 35 Pfund Wasser von 0° bis 100° oder etwas über 41 Pfd. von 15° bis 100° erhitzt oder etwas über $6^1/_3$ Pfd. Wasser verdampft (destillirt) werden. Denken wir uns daher statt des Wassers Maische, und sehen wir von dem Unterschiede in der specifischen Wärme derselben gegen diejenige des Wassers und von der latenten Wärme der Alkoholdämpfe gegen diejenige der Wasserdämpfe ab, so würden, um von 41 Pfd. den dritten Theil, d. i. je 13,7 Pfd. auf 1 Quadratfuß Siedefläche abzudestilliren, etwas über 2 Stunden, im Ganzen also, um 41 Pfd. Maische von 15° bis 100° zu erhitzen und den Alkohol daraus abzudestilliren, 3 Stunden erforderlich sein. Umgekehrt berechnet sich hiernach die Größe der Siedefläche, welche für ein gegebenes Quantum Maische die Blase haben muß, wenn eine Destillation in 3 Stunden beendigt sein soll. — Die zur Destillation nöthige Menge von Wärme, ausgedrückt in Wärmeeinheiten (vgl. Bd. I pag. 29), ergiebt sich aus der Temperatur, der specifischen Wärme, dem Alkoholgehalte und Siedepunkte der Maische, ferner aus der latenten Wärme des Wasserdampfes und des Alkoholdampfes und aus der Menge von Flüssigkeit, welche abdestillirt werden soll. Beträgt die Temperatur der Maische 15° und liegt ihr Siedepunkt im Beginne der Destillation bei 95°, so ist sie, ehe sie ins Kochen kommt, um 80° C. zu erwärmen. Wäre ihre specifische Wärme = 0,9, so würde, um 100 Kilo Maische bis zum Sieden zu erhitzen, dieselbe Wärme verbraucht, wie um 100 Kilo Wasser von 0° bis 72° zu erwärmen. Die latente Wärme des Wasserdampfes kann in runder Summe zu 550 angenommen werden, d. h. um 1 Kilo Wasser von 100° in Wasserdampf von 100° zu verwandeln, ist eben so viel Wärme erforderlich, als um 5,5 Kilo Wasser von 0° bis 100° zu erhitzen. Die latente Wärme des Alkoholdampfes ist = 209; die specifische Wärme des Alkohols ist = 0,615 und sein Siedepunkt

liegt bei 78,75° C. Da bei jeder Erhitzung eines Gegenstandes unvermeidlich ein Wärmeverlust durch Mittheilung an die Umgebung stattfindet, so wird der aus obigen Zahlen für die Destillation der Maische berechnete geringere Wärmebedarf hinter dem wirklichen mehr oder weniger zurückbleiben, und man wird letzteren daher mindestens ebenso hoch setzen dürfen, als wenn die Maische reines Wasser wäre. Um 100 Kilo Wasser von 15° bis 100° zu erwärmen, und 30 Kilo davon abzudestilliren, ist eine Wärmemenge erforderlich, welche sich gleich derjenigen berechnet, durch welche 250 Kilo Wasser von 0° bis 100° erhitzt werden. Führt man obige auf die Destillation der Maische bezügliche Rechnung aus, so erhält man anstatt 250 nur etwa 220, eine Differenz, welche nicht groß genug ist, um jenen unvermeidlichen Wärmeverlust zu erreichen. Mehr noch kommt der Unterschied der Wärmeverhältnisse des Alkohols gegen diejenigen des Wassers bei den Berechnungen in Betracht, welche sich auf die Condensation der weingeistigen Dämpfe beziehen. — Der auf die Blase aufgesetzte Theil des Destillirapparates, welcher zunächst nur dazu dienen soll, die dampfdichte Verbindung der Blase mit dem Condensator herzustellen und die Dämpfe nach dem letzteren zu leiten, heißt der Helm. Je größer er ist, je mehr Oberfläche er also der abkühlend wirkenden umgebenden Luft darbietet, um so mehr wirkt er in dem oben erwähnten Sinne als Rectificator, seine Dimension und Form ist daher keineswegs gleichgültig. Seine größere Geräumigkeit hat zugleich die Bedeutung, das Uebersteigen der Maische zu verhüten. — Der Condensator ist von sehr verschiedener Gestalt und Construction. Er soll den an seinem obern Theile eintretenden und von da absteigenden Dämpfen Gelegenheit geben, sich, soweit dies durch Abkühlung bis etwa 15° zu erreichen ist, auf dem kürzesten Wege und in der kürzesten Zeit tropfbarflüssig zu verdichten, ohne durch zu starke Verengerung des von den Dämpfen und den sie begleitenden Gasen (atmosphärische Luft und Kohlensäure) zu passirenden Weges der Bewegung dieser Gase und Dämpfe ein zu großes Hinderniß darzubieten. Außerdem ist es wünschenswerth, daß die von den Dämpfen zu passirenden Oberflächen der mit ihnen von Zeit zu Zeit vorzunehmenden Reinigungsoperation zugänglich seien. Die früher allgemein und noch jetzt vielfach übliche Form des Condensators ist ein kupfernes spiralförmig gewundenes Rohr (die Schlange) innerhalb eines hölzernen Fasses, welches, während der Apparat in Thätigkeit ist, mit kaltem Wasser gespeist wird; indem das Wasser in ein bis zum Boden des Fasses hinabgehendes Rohr einfließt, während das wärmere an dem obersten Theile des Fasses beständig abläuft, erfahren die Dämpfe innerhalb des Schlangenrohres eine um so stärkere Abkühlung, je weiter sie abwärts steigen und der Apparat erfüllt seinen Zweck mit dem mindesten Aufwande an Kühlwasser, wenn kurz vor der unteren Mündung des Rohres der beabsichtigte Grad der Abkühlung erreicht, das oben abfließende Wasser aber stark (etwa bis 50°) erwärmt ist. Die Aufstellung des Kühlfasses im Freien gewährt Raumersparniß und unterstützt während des Winters die Abkühlung. Der Verbrauch an Kühlwasser berechnet sich aus der Menge der zu conden-

sirenden Dämpfe, ihrer latenten Wärme, aus der Zahl der Grade, um welche sie abgekühlt werden sollen, aus der specifischen Wärme des Destillates, aus der Temperatur des Kühlwassers und aus jener, mit welcher es abfließt. Ist die Einrichtung einigermaßen genügend, so darf der Aufwand an Kühlwasser nicht mehr als das 15fache von dem Gewichte des Destillates betragen. Die Größe der abkühlenden Kupferfläche betreffend, kann man annehmen, daß je 1 Quadratfuß derselben für 3,5 bis 4 Pfd. Destillat pro Stunde genüge.

Statt bloßen Wassers, welches zur Condensation der Dämpfe dient, kann man dieselbe auch theilweise durch kalte Maische bewirken, und von der letzteren immer gerade so viel anwenden, wie dem Inhalte einer Blase entspricht. Es würde also zwischen Blase und Condensator noch ein Zwischengefäß eingeschaltet werden, welches mit Maische gefüllt ist, und worin sich außerdem ein Schlangenrohr oder eine anderweitige Condensationsvorrichtung befindet, so daß die aus der Blase entweichenden Dämpfe erst diesen Raum passiren, ehe sie in den eigentlichen Condensator eintreten. Mittelst dieses Zwischengefäßes, welches man Vorwärmer nennt, erreicht man es, daß die zweite und jede folgende Portion Maische, ehe sie in die Blase kommt, schon nahe bis zu ihrem Siedepunkte, etwa auf 85°, erwärmt ist; sie braucht nun nur noch um höchstens 15 Grade erwärmt zu werden, um ins Kochen zu kommen; es ist dies ein Gewinn von 30 Procent des ohne Vorwärmer beschafften Aufwandes an Zeit und Wärme, während die Ersparniß an Kühlwasser 12 bis 15 Procent beträgt.

Ein fernerer sehr erheblicher Gewinn beim Destillationsprocesse läßt sich dadurch erzielen, daß man die latente Wärme der aus der Blase entweichenden Dämpfe zur sofortigen zweiten Destillation des ersten Destillates (des Lutters) benutzt, indem man dieselben durch ein Gefäß hindurchgehen läßt, worin sie sich zuerst condensiren, und darauf diese condensirte weinige Flüssigkeit im Kochen erhalten, so daß alkoholreichere Dämpfe daraus entweichen und ein alkoholärmeres Gemisch zurückbleibt, welches nach beendigter Destillation der nächsten Füllung der Blase zugefügt wird. Dieselbe Procedur kann sich in einem dritten Gefäße oder auch noch öfter wiederholen, bis die in den Condensator gelangenden Dämpfe ein Destillat von dem erwünschten größeren Weingeistgehalte geben. Ist von diesen Gefäßen das folgende höher als das vorhergehende gestellt, so läßt sich nach jedesmal beendigter Destillation und Entleerung des Blaseninhaltes der Inhalt des nächstfolgenden in das vorhergehende und derjenige des ersten in die Blase bequem entleeren. Das zweite Gefäß kann zugleich als Behälter für einen Vorwärmer dienen, und das erste die in dem Vorwärmer erwärmte Maische aufnehmen: man hat auf diese Weise die Haupttheile derjenigen zusammengesetzten Destillirapparate, welche sich durch ihre überwiegend besseren Leistungen im Vergleiche zu der älteren einfachsten Art der Destillation allgemeine Anerkennung und Verbreitung erworben haben. So mannigfaltig diese vollkommenen Destillirapparate, zum Theil mit einem großen Aufwande von Scharfsinn und technischer Umsicht, construirt sind, so

lassen sie sich doch alle auf das oben dargelegte Princip zurückführen. Eine ausführliche Beschreibung und Kritik derselben liegt außerhalb der Grenzen dieses Buches, und es muß deshalb auf die diesen Gegenstand mit besonderer Ausführlichkeit und Gründlichkeit behandelnden Werke hingewiesen werden, wie Otto „Lehrbuch der landwirthschaftlichen Gewerbe", Muspratt „technische Chemie", Bd. I., Fuchs „die Branntweinbrennerei" ꝛc. — Bei allen Brennapparaten, welche sogleich einen stärkeren Spiritus liefern sollen, sind außer den oben angedeuteten, auf möglichste Ausbeutung von Wärme und entsprechende Zeitersparniß berechneten Theilen noch besondere Rectificationsapparate angebracht: die weingeistigen Dämpfe erfahren darin, ehe sie in den Condensator gelangen, aufwärts steigend eine allmälig vermehrte Abkühlung; der hierdurch verdichtete wässrige Theil (Phlegma) fließt beständig in den Lutterkasten, d. i. in den Theil zurück, welcher beim Pistorius'schen Apparate den Vorwärmer einhüllt.

So lange man noch an dem Verhältniß von 9 Theilen Wasser zu 1 Theil trockner Substanz in der Maische festhielt, war diese nach beendigter Gährung von einer solchen Consistenz, daß sie der directen Erhitzung der Blase über Feuer keine wesentliche Schwierigkeit darbot. Es mußte zwar ein Rührwerk in Thätigkeit sein, um das Ansetzen der festen Theile am Boden der Blase zu verhüten, und ebenso bedurfte es einer beständigen, namentlich bei der jedesmaligen Entleerung der Blase schwierigen Mäßigung des Feuers, diese Schwierigkeiten waren aber nicht so groß, daß sie zu einem Aufgeben dieser Art der Erhitzung nöthigten. Mit der Einführung der Maischbottich-Steuer wurden aber die Brennereibesitzer dazu gedrängt, consistentere Maischen zu verarbeiten, deren Destillation über freiem Feuer, wenn man sie nicht zuvor mit Wasser verdünnen und dadurch zugleich viele andere nahe liegende Vortheile aufgeben wollte, zuletzt unmöglich wurde. Das bloße verstärkte Rühren der Maische und die Mäßigung des Feuers genügten nicht mehr, dem Anrösten und der dadurch bedingten Verunreinigung des Branntweins mit brenzlichen Produkten vorzubeugen. Es blieb nichts weiter übrig, als zu der Destillation mit Wasserdampf überzugehen. Die Art der Benutzung des Dampfes zu diesem Zwecke kann eine zweifache sein. Die Blase ist entweder mit einem doppelten Boden versehen, und in den Zwischenraum (oder in ein am Boden der Blase befindliches Röhrensystem) läßt man ähnlich wie es bei den Läuterkesseln in den Zuckerfabriken geschieht, Dämpfe von etwas höherer Spannung eintreten, deren Hitze gerade genügt, die Maische in lebhaftem Kochen zu erhalten; oder man leitet die Wasserdämpfe direct in die Maische, indem das Dampfleitungsrohr bis nahe zum Boden der Blase hinabreicht. Letzteres Princip hat sich als das zweckentsprechendere bewährt, obschon die Maische dadurch um ebensoviel verdünnt wird, wie dem Dampfverbrauche entspricht, und außer der Verzögerung der Destillation und einem vermehrten Aufwande an Wärme eine Verdünnung der Schlempe daraus hervorgeht. Zu den Vortheilen der Dampfdestillation, durch welche dieselbe zuerst vernothwendigt ist, kommen noch verschiedene andere nicht minder wichtige hinzu:

dahin gehört namentlich, daß die Erhitzung des Dampfkessels mit der vollständigsten Benutzung des Brennmaterials geschieht, und die Wahl des Brennmaterials keiner Beschränkung unterliegt; daß ferner verschiedene Erhitzungsoperationen, also namentlich bei der Kartoffelbrennerei die Destillation zugleich mit dem Dämpfen der Kartoffeln, durch einen und denselben Dampfkessel, mithin von einem Feuerherde aus bewerkstelligt werden können; daß die Blasenwandungen minder stark zu sein brauchen, ja selbst aus Holz oder Stein sein können; daß die Aufstellung des Brennapparates in jedem beliebigen Raume der Brennerei ohne Rücksicht auf Feuergefährlichkeit ꝛc. geschehen kann, und daß die Besorgung des Destillationsprocesses leichter und reinlicher stattfindet.

§. 60. Der Destillationsrückstand, also das nach vollendeter Destillation in der Blase zurückbleibende Gemisch heißt Schlempe. Die Auswerthung derselben als Futter und die Düngererzeugung mittelst dieses Futters sind die hauptsächlichsten Motive, wodurch die Branntweinbrennerei ein so besonders wichtiges landwirthschaftliches Gewerbe geworden ist. Genauere auf ihren Futterwerth bezügliche Untersuchnngen stellte zuerst Ritthausen (Journal für prakt. Chemie, LXVI, pag. 289) an, während man sich früher hauptsächlich mit praktischen Ermittelungen durch Fütterungsversuche begnügte. Die auf letztere sich gründenden Annahmen über den Futterwerth der Schlempe differiren unter einander so sehr, daß schon darum eine Zurückführung dieser Fragen auf strengere chemische Grundsätze nothwendig erscheint. Man drückte den Futterwerth durch Vergleichung mit demjenigen des Materials aus, durch dessen Verarbeitung zu Branntwein die Schlempe gewonnen war, und sagte daher z. B.: die Schlempe aus 100 Pfd. zu Branntwein verarbeiteten Kartoffeln hat den Futterwerth von 60 Pfd. Kartoffeln. Andere Landwirthe setzten ihn niedriger, noch andere höher; im Allgemeinen galt er für bedeutender, als man nach Maßgabe des großen Verlustes, welchen die feste (alkoholerzeugende) Substanz der verarbeiteten Mehlfrüchte erleidet, erwarten sollte. Am höchsten verwerthet sich die Schlempe durch Verfütterung an Kühe, bei welchen es auf Milchproduktion abgesehen ist; sie eignet sich aber auch zur Ernährung von Schafen und zur Mastung. Dabei zeigt sich, daß die Säuren (Milchsäure und Essigsäure) vollständig assimilirt werden, also, was ihren Ernährungseffekt betrifft, eben so hoch veranschlagt werden können, wie ihr gleiches Gewicht Stärke oder Zucker. Folgendes sind die hauptsächlichsten Resultate der Ritthausen'schen Versuche:

1) Die Quantität der Schlempe ist vermöge der Dampfdestillation (durch das hinzukommende Wasser) immer größer als diejenige der Maische, übertrifft also noch bemerklich den Verlust, welchen letztere durch die Gährung und durch das Abdestilliren des Alkohols erleidet. Die Gewichtszunahme der Maische, welche sich aus der Differenz zwischen dem Gewichte der unvergohrenen Maische und dem der Schlempe berechnet, beträgt, wenn die Maische beim Einfüllen in die Blase 18 bis 20° C. warm ist:

bei dem Verhältniß der festen Bestandtheile zum Wasser	Saccharometer-procente	Gewichts-zunahme
a) 1 : 7,3	10,0 Proc.	17,6 Proc.
b) 1 : 6,0	11,5 "	16,5 "
c) 1 : 4,8	13,0 "	15,2 "
d) 1 : 4	15,0 "	15,5 "
e) 1 : 3	18,0 "	11,5 "

und man erhält sonach Maische und Schlempe von 100 Pfd. Kartoffeln (mit 25 Proc. trockner Substanz) oder 5 Pfd. Malz (mit 90 Proc. trockner Substanz):

	Maische	Schlempe
a)	245 Pfd.	288 Pfd.
b)	206 "	260 "
c)	171 "	197 "
d)	147 "	167 "
e)	118 "	131 "

Die Wassermenge, welche die gegohrene Maische bei der Destillation aufnimmt, wurde 24,3 bis 25 Proc. gefunden.

2) Der Gehalt der Schlempe an trockner Substanz. Von 100 Pfd. trockner Substanz des Materials (Kartoffeln oder Malz) bleiben bei einem Verhältniß des Malzes zu den Kartoffeln von 1 : 16,66 (auf 100 Pfd. Kartoffeln 6 Pfd. Darrmalz oder 15,5 Pfd. grünes Malz) im Mittel 44 Pfd. zurück, es werden also 56 Proc. der trocknen Substanz in Alkohol und Kohlensäure zersetzt, d. i. $^4/_5$ der in den Materialien enthaltenen Stärke, unter günstigen Verhältnissen bis zu 60 Proc. oder $^6/_7$ der Stärke. Bei den Versuchen, wo die Maischen ziemlich genau dieselbe Concentration besaßen, wurden für die Schlempen folgende Verhältnisse gefunden:

Menge des Maischmaterials		Concentration der Maische
Kartoffeln 100 Pfd. (mit 24 Proc. trockner Subst.) grünes Malz 8 " (" 52 " " "		1 : 7,3
Kartoffeln 100 " grünes Malz 10,2 "	. . . . .	1 : 6
Kartoffeln 100 " (mit 25 Proc. trockner Subst.) grünes Malz 6,6 "	. . . . .	1 : 4,85

Ausnutzungs-procente	Gehalt der Schlempe an trockner Subst.	an Wasser
54,6 Proc.	4,7 Proc.	95,3 Proc.
	4,8 "	95,2 "
53,7 "	5,3 "	94,7 "
	5,5 "	94,5 "
	5,1 "	94,9 "
58,9 "	6,0 "	94,0 "
	6,0 "	94,0 "

Da das Malz eine größere Menge Bestandtheile als die Kartoffeln im Rückstande läßt, so erniedrigen sich die Ausnutzungsprocente mit der Steigerung des Malzes im Verhältniß zu den Kartoffeln.

3) Gehalt der Schlempe an Stickstoff, stickstofffreien Substanzen, Holzfaser und Asche. 100 Th. trockner Substanz von 12 verschiedenen der Analyse unterworfenen Schlempen enthielten durchschnittlich

Asche	11,1 Proc.
Holzfaser	11,0 "
stickstofffreie Substanzen .	58,3 "
stickstoffhaltige Substanzen	19,6 "
Stickstoff	3,11 "

Es verhalten sich also die stickstoffhaltigen zu den stickstofffreien Substanzen wie 1 : 3, die Holzfaser zu den stickstofffreien und stickstoffhaltigen Substanzen wie 1 : 7, die Asche zu den organischen Bestandtheilen wie 1 : 8. Diese Verhältnißzahlen lassen sich leicht auf die Schlempe je nach dem Wassergehalte berechnen. Enthält z. B. die Schlempe von einer Maische mit dem Verhältniß von 1 Th. trockner Substanz zu 4,85 Wasser 6 Proc. trockner Substanz, so vertheilen sich auf diese die einzelnen Bestandtheile so, daß eine solche Schlempe enthält 94 Proc. Wasser, 0,72 Asche, 0,04 Holzfaser, 3,08 stickstofffreie Substanzen, 1,26 stickstoffhaltige Substanzen (mit 0,2 Stickstoff). Man kann annehmen, daß durchschnittlich $^3/_4$ der festen Bestandtheile der Schlempe Nährstoffe sind. Nach dem Verhältniß der stickstoffhaltigen Substanzen zu den stickstofffreien wie 1 : 3 ist die Schlempe zu den relativ stickstoffreichen Futtermitteln zu zählen, und unterscheidet sich von anderen mit ähnlichem Verhältniß des Stickstoffs besonders durch die große Verdünnung mit Wasser.

4) Verhältniß zwischen der chemischen Zusammensetzung des Rohmaterials und der Schlempe. In 100 Theilen der Materialien (Kartoffeln, Malz und Hefe zusammen) waren enthalten: 1,427 Asche, 0,865 Holzfaser, 22,161 stickstofffreie Substanzen, 2,950 stickstoffhaltige Substanzen, 72,591 Wasser. Hiernach ist das Verhältniß

	Materialien	Schlempe
der stickstoffhaltigen Subst. zu den stickstofffreien	1 : 7,5	1 : 3
der Holzfaser zu den übrigen organischen Subst.	1 : 20,0	1 : 12
der Asche zu den organischen Substanzen . .	1 : 18,2	1 : 8,7
der trocknen Substanz zum Wasser	1 : 2,6	1 : 17,0

Ueber die Zusammensetzung verschiedener Schlempearten geben Märcker und Schultze (Journal für Landwirthschaft, 1872, Heft 2) folgende Zahlen:

Es enthielten in 1 Liter an Grammen

	Kartoffelschlempe		Roggenschlempe	
	1.	2.	1.	2.
In Wasser löslich	53,314	33,718	36,789	30,781
darin Eiweiß	3,796	2,887	7,206	6,829
Mineralstoffe . . .	6,794	4,713	2,551	2,443
Zucker	9,970	2,607	3,847	2,842
Dextrin	32,754	8,421	10,217	9,756
sonst. stickstofffr. Stoffe		15,290	12,968	8,911
Alkohol	—	2,364	—	—

	Kartoffelschlempe 1.	Kartoffelschlempe 2.	Roggenschlempe 1.
In Wasser unlöslich	28,234	28,070	26,758
darin Eiweiß	8,364	8,088	3,801
Stärke	2,016	2,004	
Fett	0,824	0,642	
Mineralstoffe . . .	1,900	2,282	
Rohfaser ꝛc.	15,130	15,054	

Was die Erzeugung des Düngers durch Verfütterung von Branntweinschlempe betrifft, so ist sie unstreitig für den Landwirth, welcher sich für die Einrichtung eines Brennereibetriebes entscheiden soll, eine Frage von ganz besonderer Wichtigkeit. Der Cardinalpunkt, um welchen es sich dabei handelt, ist: ob ein gegebenes Quantum mehliger Früchte wenn sie direct verfüttert werden oder wenn die von ihrer Verarbeitung zu Spiritus gewonnene Schlempe als Futter dient, einen werthvolleren Dünger liefert? Diese Frage kann theoretisch entschieden zu Gunsten des Branntweinbrennereibetriebes beantwortet werden, womit auch die im Großen gewonnenen Erfahrungen übereinstimmen. Es geht nämlich durch die Alkoholerzeugung von den für die Düngererzeugung in Betracht kommenden Bestandtheilen der Materialien nichts verloren; es wird vielmehr ein Theil der stickstoffhaltigen Stoffe der Produktion thierischer Substanz entzogen, indem er bei der Gährung eine Zersetzung erfährt, wodurch er seine Assimilationsfähigkeit verliert und dem Stickstoffgehalte nach unverkürzt in die Entleerungen des thierischen Körpers, also in den Dünger gelangt; und ebenso viel, wie dies beträgt, wird der Dünger aus der verfütterten Schlempe von 100 Kilo Kartoffeln und 5 Kilo Malz mehr Stickstoff enthalten wie derjenige von dem gleichen Quantum direct verfütterter Kartoffeln und Malz. Daß von den mineralischen Bestandtheilen durch die Branntweinfabrikation ein noch größerer Antheil dem Dünger zugeführt werde, läßt sich aus dem Unterschiede des Futterwerthes der Schlempe gegen denjenigen der dazu verwendeten Materialien nachweisen: gesetzt, derselbe betrüge 50 Procent der letzteren, so darf man annehmen, daß die Menge unorganischer Substanz aus dem Futter, welche von dem Thierkörper assimilirt (zur Bildung von Knochen, Milch ꝛc. verwendet) und dadurch dem Dünger entzogen wird, aus der Schlempe von 100 Kilo Kartoffeln gerade nur halb so viel beträgt, als aus einem gleichen Quantum direct verfütterter Kartoffeln. Veranlaßt der Brennereibetrieb zu einem größeren und sorgfältigeren Anbaue von Kartoffeln, als ohne denselben wirthschaftlich lohnend und angemessen sein würde, und wird dadurch der Boden zum Kleebau besser vorbereitet, so kann dieser indirecte Gewinn jenen noch weit übertreffen.

§. 61. Spiritus aus Rüben. Während die Ausbreitung der Kartoffelkrankheit die Kartoffelcultur und das Lohnen der auf ihr basirten Gewerbe vielfach in Frage stellte, gelangte man in der Cultur der Rüben auf Veranlassung der Zuckerfabrikation zu immer besseren Resultaten, sowohl was den Ernteertrag als namentlich den Zuckergehalt der Rüben betrifft. Stellt man den Ertrag an Kartoffeln bei einer durch die

Krankheit verkümmerten Ernte (etwa 2500 Kilo pro Magd. M.) dem Ertrage an Rüben von derselben Bodenfläche (7500 Kilo) gegenüber, so erscheint die Produktion alkoholerzeugender Substanz durch Rüben von auch nur 10 Proc. Zuckergehalt fast doppelt so groß wie durch Kartoffeln, deren Stärkegehalt auf 17 Proc. vermindert ist. Es würde auch jedenfalls die Alkoholfabrikation dieses offenbaren Vortheils sich schon in größerem Umfange bemächtigt haben, wenn dieselbe nicht gerade in den Ländern, wo die Branntweinbrennerei am umfangreichsten betrieben wird, durch die Maischbottichsteuer beeinträchtigt würde, da die Rüben ohne beträchtliche Beimischung mehliger Früchte, wegen des Wasserzusatzes, welchen sie nach bisherigen Erfahrungen verlangen, einen im Verhältniß zur Alkoholausbeute größeren Maischraum erfordern. Wird erst, was wohl mit der Zeit nicht ausbleiben kann, und was durch den von Siemens und Halske construirten Controlapparat möglich gemacht zu sein scheint, die Fabrikatsteuer eingeführt, so wird die Spiritusfabrikation aus Rüben einen großen Aufschwung nehmen; jedenfalls werden dann manche Zuckerfabriken auch auf Brennerei eingerichtet werden.

Die Verarbeitung der Rüben auf Spiritus kann nur durch eine solche Behandlung derselben geschehen, wobei der flüssige Zellinhalt vollständig bloßgelegt, d. h. aus der Umschließung der Zellwände und der Einhüllung durch schleimige Substanzen getrennt wird. Am sichersten geschieht dies zwar durch mechanische Trennung des Saftes von dem Rübenmarke, ähnlich wie bei der Zuckerfabrikation, also durch Zerreiben und Auspressen, es ist dies aber eine umständliche und kostspielige Arbeit, und anstatt 96 Procent Saft, welchen die Rübe enthält, gewinnt man nur 80 Proc., beutet also hierbei den Zuckergehalt der Rübe nicht vortheilhaft genug aus, wenn auch der unverkürzte Futterwerth des so gewonnenen Preßrückstandes sehr zu veranschlagen ist. Eine andere Behandlung der Rüben besteht darin, daß man den zerriebenen Rübenbrei mit einer Wassermenge vermischt, welche genügt, die löslichen Bestandtheile aus den schleimigen Zellwandumhüllungen gehörig auszuziehen. Aehnlich können auch die in dünne Scheiben zerschnittenen Rüben mit Wasser ausgezogen werden. Durch Anwendung von stark verdünnter Schwefelsäure (1 bis 2 Proc.) statt reinen Wassers soll die Aufschließung des Rübenbreies sehr befördert werden; die Schwefelsäure wirkt hier nicht nur durch Umsetzung von Rohrzucker in gährungsfähigen Traubenzucker, sondern sie kann auch dazu dienen, Stärke, Cellulose ꝛc. in Zucker überzuführen. Außerdem hat man auch das Dämpfen der zuvor in grobe Stücke zerschnittenen Rüben und nachheriges Zerkleinern durch Quetschwalzen in Anwendung gebracht ꝛc.

§. 62. Das in den gewöhnlichen Brennereien dargestellte Produkt ist ein Destillat ungefähr von der Stärke des Brennspiritus, also 80 bis 85 Volumprocente Alkohol enthaltend. Durch Vermehrung der Rectificationshülfsmittel an dem Brennapparate oder durch einen besonderen auf stärkere Rectification abzielenden Destillationsproceß läßt sich der Alkoholgehalt bis 95 Proc. erhöhen; dieses Hülfsmittel genügt aber nicht, die letzten Antheile Wasser zu entfernen, da die Tension der

Wasserdämpfe bei der Temperatur, wobei die weingeistigen Dämpfe in den Condensator übergehen, wirksam bleibt. Die vollständige Entwässerung des Weingeistes oder die Darstellung des absoluten Alkohols kann nur geschehen durch Stoffe, welche das Wasser chemisch binden, ohne auf den Alkohol zersetzend zu wirken oder denselben gleichfalls fest zu halten. Letzteres geschieht in einem gewissen Grade durch Kalihydrat, kohlensaures Kalium, Aetzkalk und Chlorcalcium, welche beiden letzteren daher, obschon sie gewöhnlich zur Darstellung eines fast absoluten (99½ procentigen) Alkohols benutzt werden, dem Zwecke nicht ganz entsprechen und um so größeren Verlust verursachen, je mehr man davon auf einmal anwendet. Am zweckmäßigsten ist es, zuerst durch bloße Rectification einen möglichst starken Weingeist darzustellen, und diesen nochmals über kleinen Mengen Aetzkalk, Chlorcalcium oder wasserfreiem Baryt im Wasserbade zu rectificiren. Das Destillat ist in einer trocknen und auch mit trockner Luft gefüllten Vorlage aufzufangen. Als wasserfreier Alkohol documentirt sich das Destillat theils durch die demselben zukommenden physikalischen Eigenschaften, theils durch das Verhalten gegen entwässerten Kupfervitriol, welcher mit absolutem Alkohol andauernd in Berührung denselben ungefärbt läßt, während unvollkommen entwässerter Alkohol damit eine bläuliche Färbung annimmt. — Eine interessante, praktisch aber wenig nutzbare, von Sömmering zuerst benutzte Methode der Verstärkung weingeistiger Gemische ist hier noch zu erwähnen: sie beruht darauf, daß thierische Membranen für Wasser und Wasserdämpfe weit mehr als für Alkohol und Alkoholdämpfe permeabel sind. Verschließt man ein Gefäß, worin sich eine weingeistige Flüssigkeit befindet, mit thierischer Blase, so findet man die Menge der Flüssigkeit nach einiger Zeit zwar vermindert, den Procentgehalt derselben an Alkohol aber vermehrt. Wein auf diese Weise behandelt soll in verhältnißmäßig kurzer Zeit dem Gehalte und sonstigen Werthe nach sich ebenso verbessern wie bei der gewöhnlichen Aufbewahrung durch längeres Lagern. Noch rascher erreicht man eine Verstärkung des Alkoholgehaltes (freilich mit einem gewissen Verluste an Alkohol), wenn man, wie es von Sömmering geschah und von anderen Beobachtern bestätigt ist, eine mit der weingeistigen Flüssigkeit gefüllte und zugebundene Blase, welche zuvor entfettet und dann auf beiden Seiten mit Hausenblasenlösung bestrichen war, an einem warmen Orte, etwa in der Nähe des geheizten Ofens oder im Sommer den Sonnenstrahlen ausgesetzt aufhängt. Der Alkoholgehalt soll auf diese Weise bis auf 97 Proc. gesteigert werden können.

Die Trivialnamen, deren man sich zur Bezeichnung weingeistiger Gemische nach ihrem Alkoholgehalte bedient, sind: Branntwein (zwischen 25 und 50 Proc. Alkohol enthaltend), Weingeist oder Spiritus vini rectificatus ist stärker als Branntwein und schwächer als höchst rectificirter Weingeist oder Spiritus vini rectificatissimus, dessen Alkoholgehalt zwischen 80 und 85 Procent beträgt; der alkoholisirte Weingeist, Spiritus vini alcoholisatus, enthält zwischen 90 und 95 Proc. — Außerdem unterscheidet man die Spirituosen nach den Materialien,

aus welchen sie dargestellt sind und von welchen die ihren Geruch und Geschmack charakterisirenden Beimengungen herrühren. Diese Beimengungen können entweder bei der Gährung zugleich mit dem Alkohol entstehende Substanzen sein, welche vermöge ihrer flüchtigen Beschaffenheit in das von der gegohrenen Flüssigkeit gewonnene Destillat mit übergehen, oder sie rühren von künstlichen, theils flüchtigen, theils nicht flüchtigen Zusätzen her. Die bei der Gährung der gewöhnlichen Branntweinmaische sich bildenden Nebenbestandtheile, welche in den Branntwein oder Spiritus übergehen, nennt man gewöhnlich Fusel. Derselbe ist ein Gemisch verschiedener Stoffe, deren Entstehungsweise durchaus unklar ist, so daß man nicht einmal weiß, ob sie sich zugleich mit dem Alkohol und Zucker bilden, oder aus anderweitigen Bestandtheilen der Rohmaterialien. Den Gährungsproceß so zu leiten, daß sie gar nicht entstehen, ist bis jetzt zwar nicht gelungen, die Reichlichkeit ihrer Entstehung aus einem bestimmten Material scheint aber von besonderen Bedingungen abhängig zu sein, z. B. von der Concentration der Maische. Von dem im Weine enthaltenen und in den daraus dargestellten Weinbranntwein (Cognac) übergehenden Fusel, dessen Hauptbestandtheil Oenanthäther ist, war schon früher die Rede. Der Fusel des Kartoffelbranntweins ist hauptsächlich Amylalkohol, ein dem Aethylalkohol homologer Stoff; der Fusel des Getreidebranntweins enthält gleichfalls Amylalkohol, außerdem Oenanthäther, ein eigenthümliches ätherisches Oel (Kornöl), Caprin- und Caprylsäure ꝛc. Im Rum, zu dessen Darstellung die bei der Gewinnung des Rohrzuckers aus Zuckerrohrsaft abfallende Melasse dient, ist der das charakteristische Arom bedingende Gemengtheil Buttersäureäther. Ein eigenthümliches, seinen Bestandtheilen nach unbekanntes Arom ist in dem Arrak enthalten, welcher theils aus gemalztem Reis, theils aus dem Safte des Cocosnußbaumes dargestellt wird. Läßt man den Saft von Zwetschen oder Kirschen mit den zerquetschten (Amygdalin enthaltenden) Kernen dieser Früchte gähren, so erhält man ein schwach nach Blausäure oder Bittermandelöl riechendes Destillat. — Durch Zusatz von Aetherarten, ätherischen Oelen, Kräuterextracten, Bitterstoffen, Zucker ꝛc. zu Branntwein werden verschiedene Liqueure dargestellt (Destillation auf kaltem Wege). Setzt man zur Maische oder zu Branntwein, welcher einer nochmaligen Destillation unterworfen werden soll, Samen oder andere durch Gehalt an ätherischem Oel ausgezeichnete Pflanzentheile, so gehen diese flüchtigen Stoffe in das Destillat mit über und verleihen ihm das entsprechende Arom, bei welchem es zuweilen nur darauf abgesehen ist, das Fusel-Arom des Branntweins zu verdecken. Zu den mit einer Beimischung ätherischen Oels versehenen weingeistigen Getränken von gewisser Celebrität gehört der Holländische Genèvre und der Englische Gin. Bei der Darstellung des ersteren weicht das Verfahren von dem gewöhnlichen Brennereiprocesse dadurch ab, daß man aus den Materialien (2 Thl. Roggenmehl und 1 Thl. Gerstenmalzschrot) einen verhältnißmäßig dünnen Maischextract bereitet, diesen nur unvollkommen abgähren läßt, ihn dann zusammen mit den Trebern destillirt und das Destillat mit Zusatz von etwas Wachholderbeeren und

Hopfen der Rectification unterwirft. Der Gin wird durch Destillation von entfuseltem Branntwein mit verschiedenen Gewürzen, unter denen hauptsächlich Wachholderbeeren, außerdem aber auch Coriandersamen, gepreßte Mandeln, Angelicawurzel ꝛc. enthalten sind, gewonnen.

Soll der Spiritus zu Parfüms, feinen Liqueuren, zur Fabrikation künstlichen Rums, zum Verschneiden der Weine und überhaupt zu solchen Verwendungen dienen, welche es nothwendig machen, daß er seiner fuseligen Gemengtheile beraubt sei, so ist er hierzu einer besonderen Reinigung zu unterwerfen. Die Entfuselung hat man vergebens durch Oxydations- und andere chemische Mittel zu bewerkstelligen versucht. Wirken dieselben zersetzend auf den Amylalkohol ꝛc., so treten an die Stelle der zersetzten Stoffe deren Umwandlungsprodukte, welche sich aber meistens selbst durch üblen Geruch und Geschmack auszeichnen, und zugleich nimmt ein Theil des Alkohols an der Zersetzung Theil, so daß dessen Zersetzungsprodukte mit denen der Fuselstoffe gemengt in der so behandelten weingeistigen Flüssigkeit enthalten sind. Man ist daher immer wieder zur Kohle als demjenigen Entfuselungsmittel zurückgekehrt, welches von allen auf mechanischer Anziehungskraft beruhenden und darum keine störende Nebenwirkung hervorbringenden Mitteln das wirksamste und zugleich wohlfeil genug ist, um die Benutzung zu diesem Zwecke allgemein möglich zu machen. Von den verschiedenen Kohlenarten wirkt die Holzkohle am meisten, und die Meilerkohle ist wiederum besser wie die bei offenem Feuer oder durch Cylinderverkohlung gewonnene. Vergleicht man das Entfuselungsvermögen der Kohle verschiedener Hölzer, so zeigt sich darin gleichfalls ein großer Unterschied: weiche Hölzer geben im Allgemeinen eine wirksamere Kohle als harte, und von jenen hat sich Lindenkohle, nächst ihr Fichtenkohle, am meisten bewährt. Vor dem Gebrauche wird die Kohle pulverisirt, wozu man sich gewöhnlich geschlossener Trommeln mit Bronzekugeln bedient, darauf schwach angefeuchtet, in Töpfen, welche mit Lehm verstrichen, reihenweise über- und nebeneinander aufgestellt und durch ein gemeinschaftliches Feuer erhitzt werden, stark ausgeglüht und nach dem Erkalten in gut verschlossenen Gefäßen zum Gebrauche aufbewahrt. Je schwächer (wässriger) ein Weingeist ist, um so leichter giebt er den Fusel an die Kohle ab; aus Kohle, welche zur Entfuselung von Branntwein gedient hat, läßt sich sogar der Fusel durch starken Spiritus wieder ausziehen. Kartoffelbranntwein läßt sich leichter entfuseln als Getreidebranntwein; weshalb man ersteren vorzieht, um vollkommen gereinigten Weingeist darzustellen. Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Kohle wirksamer als in der Wärme, so daß zu vollständiger Entfuselung die Behandlung auf kaltem Wege nöthig ist, und das Hindurchgehen von Weingeistdämpfen bei der Destillation durch den mit Kohle gefüllten obersten Theil des Rectificationsapparates zu einer vorläufigen Reinigung zwar sehr zu empfehlen ist, aber doch kein vollkommen reines Produkt liefert, wenn man nicht viel Kohle verwendet und den Inhalt des Behälters oft erneuert. — Die Art der Anwendung der Kohle zum Behufe der Entfuselung auf kaltem Wege ist eine zweifache: entweder mengt man das Kohlenpulver in besonderen Standgefäßen mit dem zu reinigenden

Weingeiste und rührt es, wenn es sich zu Boden gesetzt hat, wiederholt auf; oder man läßt den Weingeist durch hohe cylindrische, mit gekörnter Kohle gefüllte Gefäße langsam hindurchlaufen. —

§. 63. Eigenschaften des Aethylalkohols. Der Alkohol ist eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit, welche bei keinem bekannten Kältegrade zum Erstarren gebracht werden kann, siedet bei 78,4° C., riecht angenehm und schmeckt um so brennender, je weniger Wasser er enthält. Das spec. Gewicht beträgt bei $0° = 0{,}80625$, bei $10° = 0{,}79788$, bei $20° = 0{,}78945$, bei $30° = 0{,}78096$; sein Wärmeausdehnungscoefficient ist daher ziemlich groß und steigert sich noch mehr mit der Temperatur. Seine specifische Wärme ist $= 0{,}615$. Der Alkohol ist leicht entzündlich und verbrennt mit schwachleuchtender Flamme. Er ist ein schlechter Elektricitätsleiter. Mit Wasser mischt er sich in jedem Verhältniß und zeichnet sich überhaupt durch große Anziehungskraft zum Wasser aus. Hierauf beruht seine Eigenschaft, in Berührung mit feuchter Luft Wasserdampf rasch zu absorbiren, ferner die wasserentziehende, also austrocknende Wirkung auf organische Körper; auch hängt damit das brennende Gefühl zusammen, welches sein Genuß im Munde und Magen hervorbringt, desgleichen die coagulirende und ertödtende Einwirkung auf Schleimhäute und andere Theile des Organismus. Von dieser Wirkung des Genusses starker alkoholischer Getränke ist noch die berauschende verschieden, welche der Genuß aller weingeistigen Flüssigkeiten, auch die Einathmung des Dampfes hervorbringt, und welche von der Blutcirculation aus vermittelt wird, indem das mit Weingeist inficirte Blut dem Gehirn zugeführt wird. Ist die vom Blute aus vermittelte Wirkung auf den Organismus nicht bis zur Berauschung gesteigert, so kann sie als eine gewisse normale Functionen befördernde oder abnorme Zustände des Organismus (mangelhafte Ernährung und Wärmeerzeugung) corrigirende dienen. Gleich allen andern Stoffen, welche Eiweiß coaguliren, wirkt der Weingeist auf organische Substanzen antiseptisch, weshalb er u. a. zur Conservirung anatomischer Präparate dient. — Die wasserentziehende Wirkung des Alkohols bemerkt man auch an seinem Verhalten gegen viele wasserhaltige Salze, welche in ihm unlöslich sind, z. B. Glaubersalz, Soda. — Für viele unorganische und organische Stoffe dient der Alkohol als Lösungsmittel und wird daher häufig gebraucht zu Trennungen, Extractionen, zur Bereitung von Tincturen, Firnissen ꝛc. — Auch Gase sind in Alkohol löslich, meistens sogar reichlicher als in Wasser. Die Löslichkeit des Elaylgases in Weingeist von 0,84 spec. Gew. ist z. B. 8mal so groß wie in Wasser; 100 Vol. Weingeist absorbiren bei $+ 18°$ C. 186 Vol. Kohlensäuregas, während dieselbe Menge Wasser nur 106 Vol. dieses Gases aufnimmt.

Bei der Mischung von Alkohol mit Wasser bemerkt man die Entwickelung vieler kleiner Gasblasen; dieselben sind nämlich die Luft, welche jede der beiden Flüssigkeiten aus der andern verdrängt. Zugleich findet eine Zusammenziehung des Gemisches auf ein kleineres Volum und Erwärmung statt. Bei der Auflösung von Eis in Weingeist wird dagegen

viel Wärme gebunden, weshalb ein Gemisch von Schnee und Spiritus als Mittel dient, große Kältegrade hervorzubringen.

Die Volumsverminderung beim Vermischen von Alkohol und Wasser ist am größten, wenn man 1 Molekül Alkohol und 3 Mol. Wasser zusammenbringt; ein solches Gemisch enthält in 100 Raumtheilen 53,939 Raumtheile Alkohol und 49,836 Raumtheile Wasser, die Zusammenziehung beträgt also 3,775 Raumtheile. Fände keine solche Zusammenziehung statt, so müßte man aus dem bekannten specifischen Gewichte des Alkohols dasjenige aller Mischungen desselben mit Wasser berechnen können. Da nun aber auch nicht einmal jenes Verdichtungsverhältniß sich für verschiedene Mischungen von Wasser und Alkohol auf einen einfachen Zahlenausdruck zurückführen läßt, so hat man durch eine Reihe von Versuchen den Zusammenhang zwischen dem specifischen Gewichte und dem Alkoholgehalte weingeistiger, d. h. nur aus Wasser und Alkohol bestehender Mischungen feststellen müssen, um aus dem specifischen Gewichte eines solchen Gemisches sofort seinen Alkoholgehalt zu wissen. Diese Versuche sind also die wichtigste Grundlage für die Alkoholometrie geworden.

Die allgemein gebräuchlichen Alkoholometer sind gläserne Aräometer mit einer Scala, deren Grade Alkoholprocente ausdrücken, d. h. senkt man ein solches Instrument in den zu prüfenden Weingeist, so sinkt es um so tiefer ein, je geringer das specifische Gewicht der Flüssigkeit oder je größer der Alkoholgehalt derselben ist; der Punkt an der Scala, welcher mit dem Niveau der Flüssigkeit zusammenfällt, ist mit der die Alkoholprocente bezeichnenden Zahl versehen. Hierbei muß aber selbstverständlich die Temperatur mit berücksichtigt werden, da bei gleichem Procentgehalte das Instrument um so tiefer einsinken wird, je wärmer die Flüssigkeit, je mehr also ihr specifisches Gewicht durch die Wärme vermindert ist. Die Graduirung bezieht sich daher nur auf die bestimmte mittlere Temperatur von 15,5° C. oder 12,4° R., und alle bei einer andern Temperatur abgelesenen Grade bedürfen einer entsprechenden Correction, welche entweder mit Hülfe einer besonderen für diesen Zweck entworfenen Tabelle festgestellt wird, oder noch einfacher verhilft zu dieser Correction das an den vollständigeren Alkoholometern angebrachte Thermometer, dessen Kugel zugleich als unterster, die senkrechte Stellung des Instruments in der Flüssigkeit bedingender Theil dient. Die Grade an diesem Thermometer sind nicht gewöhnliche Thermometergrade, sondern der Nullpunkt desselben entspricht der mittleren Temperatur von 12,4° R. (genauer $12^4/_9$°), jeder Grad über oder unter 0 aber bedeutet eine entsprechende Zahl von Alkoholprocenten, welche von den an der Aräometerscala abgelesenen Alkohol-Gewichts-Procenten (Procente nach Richter) abzuziehen oder hinzuzuaddiren sind. Zeigt also das Thermometer $+2{,}5°$ und das Aräometer 70 Procente an der Gewichts-Procenten-Scala, so ist der wirkliche Alkoholgehalt 67,5 Gewichtsprocente. Unmittelbar neben der Gewichts-Procenten-Scala ist die Scala der Volumprocente oder der Procente nach Tralles angebracht, so daß jene Zahl

leicht auf die entsprechenden Volumprocente zurückgeführt werden kann (vgl. die folgenden Tabellen). — Was die Bezeichnung des Alkoholgehaltes nach Volum- und nach Gewichtsprocenten betrifft, so bedarf es in jedem besonderen Falle oder ein für alle Male einer besonderen Verständigung darüber, welche von beiden Procentrechnungen gemeint sei. Ein Weingeist von 80 Volumprocenten Alkohol bedeutet ein Gemisch, welches in 100 Raumtheilen 80 Raumtheile absoluten Alkohols enthält. In demselben Gemische sind vermöge der beim Mischen von Alkohol und Wasser stattfindenden Zusammenziehung mehr als 20 Raumtheile Wasser enthalten. Unter einem Weingeist von 80 Gewichtsprocenten versteht man einen solchen, der in 100 Gewichtstheilen 80 Gewichtstheile Alkohol enthält; derselbe wird selbstverständlich genau 20 Gewichtstheile Wasser enthalten müssen. Vermöge des großen Unterschiedes im specifischen Gewichte des Alkohols und des Wassers ist ein Gemisch von 80 Gewichtstheilen Alkohol und 20 Gewichtstheilen Wasser beträchtlich leichter und alkoholreicher als ein solches, welches auf 80 Raumtheile Alkohol 20 oder selbst 22 (ungefähr 2 Raumtheile nämlich auf die Zusammenziehung zu rechnen) Wasser enthält. 80 Gewichtsprocente entsprechen 86,97 Volumprocenten und 80 Volumprocente sind = 73,59 Gewichtsprocenten. Da der Alkohol eine Waare ist, welche nach dem Volum bezeichnet und verkauft wird, so ist für den praktischen Gebrauch die Volumprocent-Rechnung die angemessenere. Die meisten Verdienste haben sich um dieselbe Gay-Lussac in Frankreich, in Deutschland Tralles erworben. Der Letztere unternahm die Arbeit 1811 im Auftrage der preußischen Regierung, für welche damals der zweckmäßigste Modus der Erhebung der Branntweinsteuer aufgefunden werden sollte. Während die Volumprocente gewöhnlich „Procente nach Tralles" genannt werden, sind die Gewichtsprocente nach Richter benannt, welcher sich um diese Scala zuerst verdient gemacht hat. Die Zahlen der Richter'schen Scala stimmen aber mit den wirklichen Gewichtsprocenten, welche man aus dem genau ermittelten Verhältniß der specifischen Gewichte zu den Volumprocenten durch eine einfache Rechnung finden kann, nicht überein, wie aus der Vergleichung nachstehender Tabellen ersichtlich ist:

Richter's Gewichtsprocente verglichen mit Tralles'schen Volumproc. bei 12,44° R.

Tralles	Richter	Tralles	Richter	Richter	Tralles	Richter	Tralles
5	4,00	55	41,00	5	6,48	55	68,28
10	7,50	60	45,95	10	14,00	60	72,50
15	10,58	65	51,40	15	22,30	65	76,70
20	13,55	70	57,12	20	30,30	70	80,60
25	16,60	75	62,97	25	36,75	75	84,70
30	19,78	80	69,20	30	42,40	80	88,62
35	23,50	85	75,35	35	48,30	85	92,15
40	27,95	90	81,86	40	53,90	90	95,35
45	32,30	95	89,34	45	59,06	95	97,80
50	36,46	100	100,00	50	63,80	100	100,00

Richtige Gewichtsprocente verglichen mit Tralles'schen Volumprocenten bei 12,44° R.

Volums-Procente	Gewichts-Procente	Volums-Procente	Gewichts-Procente	Gewichts-Procente	Volums-Procente	Gewichts-Procente	Volums-Procente
5	4,00	55	47,29	5	6,25	55	63,97
10	8,05	60	52,20	10	12,42	60	68,97
15	12,15	65	57,24	15	18,52	65	73,79
20	16,28	70	62,50	20	24,57	70	78,40
25	20,46	75	67,93	25	30,55	75	82,80
30	24,69	80	73,59	30	36,45	80	86,97
35	28,99	85	79,50	35	42,25	85	90,88
40	33,39	90	85,75	40	47,92	90	94,46
45	37,90	95	92,46	45	53,43	95	97,61
50	42,52	100	100,00	50	58,79	100	100,00

Folgende Tabelle (im Auszuge) nach Brix giebt den Gehalt eines Weingeistes an Alkohol und Wasser nach Volumprocenten, sowie die beim Mischen von Wasser und Alkohol stattfindende Zusammenziehung an.

Bei 12⁴/₉° R. enthalten 100 Liter Weingeist		Zusammenziehung c	Gewicht eines Liters Weingeist bei 12⁴/₉° R.	Bei 12⁴/₉° R. enthalten 100 Liter Weingeist		Zusammenziehung c	Gewicht eines Liters Weingeist bei 12⁴/₉° R.
Alkohol a	Wasser w	Liter		Alkohol a	Wasser w	Liter	
0	100,000	0,000	0,99783	50	53,700	3,700	0,93227
1	99,055	0,055	0,99633	55	48,717	3,717	0,92219
5	95,307	0,307	0,99065	60	43,664	3,664	0,91142
10	90,714	0,714	0,98446	65	38,561	3,561	0,90014
15	86,191	1,191	0,97897	70	33,378	3,378	0,88806
20	81,708	1,708	0,97388	75	28,135	3,135	0,87540
25	77,225	2,225	0,96879	80	22,822	2,822	0,86202
30	72,712	2,712	0,96340	85	17,419	2,419	0,84776
35	68,109	3,109	0,95712	90	11,876	1,876	0,83209
40	63,406	3,406	0,94983	95	6,153	1,153	0,81463
45	58,593	3,593	0,94145	100	0,000	0,000	0,79287

Das Verhältniß des specifischen Gewichts zum Alkoholgehalte weingeistiger Flüssigkeiten (bei 12⁴/₉° R.) ist aus folgender Tabelle zu ersehen:

Spec. Gewicht	Volum-Procente	Spec. Gewicht	Volum-Procente	Spec. Gewicht	Volum-Procente	Spec. Gewicht	Volum-Procente	Spec. Gewicht	Volum-Procente
1,0000	0	0,9750	21	0,9503	41	0,9112	61	0,8611	81
0,9985	1	0,9740	22	0,9487	42	0,9090	62	0,8583	82
0,9970	2	0,9729	23	0,9470	43	0,9067	63	0,8555	83
0,9956	3	0,9719	24	0,9452	44	0,9044	64	0,8526	84
0,9942	4	0,9709	25	0,9435	45	0,9021	65	0,8496	85
0,9928	5	0,9698	26	0,9417	46	0,8997	66	0,8466	86
0,9915	6	0,9688	27	0,9399	47	0,8973	67	0,8436	87
0,9902	7	0,9677	28	0,9381	48	0,8949	68	0,8405	88
0,9890	8	0,9666	29	0,9362	49	0,8925	69	0,8373	89
0,9878	9	0,9655	30	0,9343	50	0,8900	70	0,8339	90
0,9866	10	0,9643	31	0,9323	51	0,8875	71	0,8306	91
0,9854	11	0,9631	32	0,9303	52	0,8850	72	0,8272	92
0,9843	12	0,9618	33	0,9283	53	0,8825	73	0,8237	93
0,9832	13	0,9605	34	0,9263	54	0,8799	74	0,8201	94
0,9821	14	0,9592	35	0,9242	55	0,8773	75	0,8164	95
0,9811	15	0,9579	36	0,9221	56	0,8747	76	0,8125	96
0,9800	16	0,9565	37	0,9200	57	0,8720	77	0,8084	97
0,9790	17	0,9550	38	0,9178	58	0,8693	78	0,8041	98
0,9780	18	0,9535	39	0,9156	59	0,8666	79	0,7995	99
0,9770	19	0,9519	40	0,9134	60	0,8639	80	0,7946	100
0,9760	20								

Das oben erwähnte mit einem vollständigen Alkoholometer versehene Thermometer, dessen Nullpunkt der mittleren Temperatur von 12⁴/₉° R. entspricht, erleichtert zwar die Zurückführung jeder bei einer andern Temperatur angestellten alkoholometrischen Beobachtung auf die Normal-

temperatur, diese Correction ist aber nur annähernd genau, ebenso wie diejenige nach der Francoeur'schen Formel, wonach die Anzahl der Temperaturgrade, um welche der Weingeist bei der alkoholometrischen Prüfung wärmer oder kälter ist als 15° C., mit 0,5 multiplicirt und das Produkt den durch das Alkoholometer gefundenen Volumsprocenten hinzuaddirt oder davon abgezogen wird, je nachdem die Temperatur des Weingeistes unter oder über 15° C. war. Die Ungenauigkeit dieser Correction liegt darin, daß der Wärmeausdehnungscoëfficient des Weingeistes mit dessen Alkoholprocenten und mit der Temperatur zunimmt. Uebrigens hat Gay-Lussac für den praktischen Gebrauch Tabellen gegeben, welche die Reductionsrechnung überflüssig machen, indem sie den bei anderen Temperaturen von einem gläsernen Alkoholometer angegebenen Procentgehalt auf den von 15° C. zurückführen. Ein Auszug aus dieser die Temperaturen von 0° bis 25° C. umfassenden Tabelle findet sich umstehend auf S. 162 u. 163.

Die Art des Gebrauches dieser Tabelle ist leicht begreiflich: ist z. B. an einem Weingeist von 10° C. mittelst des gläsernen Alkoholometers ein Alkoholgehalt von 63 beobachtet, so sucht man unter der Columne mit der Ueberschrift 10 die Zahl 63 und verfolgt die Linie, auf welcher diese Zahl steht, horizontal nach links, wo man in der Columne unter der Ueberschrift „Procente" die Zahl 61 findet, welche also ausdrückt, daß derselbe Weingeist bei 15° C. 61 Volumprocente Alkohol enthält.

Liegt ferner die Aufgabe vor, durch Zusatz von Wasser zu einem stärkeren Weingeist ein schwächeres Gemisch von bestimmtem Alkoholgehalte herzustellen, so findet man diese Wassermenge durch Rechnung aus dem Unterschiede der Verhältnisse des Wassers zum Alkohol im schwächeren und stärkeren Weingeiste, multiplicirt mit dem Alkoholgehalte des stärkeren. Nachstehende Tabelle macht eine solche Berechnung überflüssig.

Wassermenge um 100 Maß stärkeren Weingeist zu Weingeist von geringerer Stärke zu verdünnen:

	90%	85%	80%	75%	70%	65%	60%	55%	50%
85	6,56								
80	13,79	6,83							
75	21,89	14,48	7,20						
70	31,05	23,14	15,35	7,64					
65	41,53	33,03	24,66	16,37	8,15				
60	53,65	44,48	35,44	26,47	17,58	8,76			
55	67,87	57,90	48,07	38,32	28,63	19,02	9,47		
50	84,71	73,90	63,04	52,43	41,23	31,25	20,47	10,35	
45	105,34	93,30	81,38	69,54	57,78	46,09	34,46	22,90	11,41
40	130,80	117,34	104,01	90,76	77,58	64,48	51,43	38,46	25,55
35	163,28	148,01	132,88	117,82	102,84	87,93	73,08	58,31	43,59
30	206,22	188,57	171,05	153,61	136,04	118,94	101,71	84,54	67,45
25	266,12	245,15	224,30	203,53	182,83	162,21	141,65	121,16	100,73
20	355,80	329,84	304,01	278,26	252,58	226,98	201,43	175,96	150,55
15	505,27	471,00	436,85	402,81	368,83	334,91	301,07	267,29	233,64
10	804,54	753,65	702,89	652,21	601,60	551,06	500,59	450,19	399,85

Procente	Temperaturen											
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	1,3					1,4					1,4	1,3
3	3,4					3,5					3,4	3,4
5	5,4					5,5					5,5	5,4
7	7,5					7,7					7,5	7,4
9	9,7					9,8					9,5	9,4
11	12,2					12,1					11,7	11,6
13	14,7	14,7	14,7	14,6	14,5	14,4	14,3	14,2	14,1	14	13,8	13,6
15	17,5	17,3	17,2	17,1	16,9	16,8	16,7	16,6	16,4	16,2	16	15,8
17	20,4	20,1	19,9	19,7	19,4	19,2	19	18,8	18,6	18,4	18,1	17,9
19	23	22,7	22,4	22,1	21,9	21,6	21,4	21	20,7	20,5	20,2	20
21	25,7	25,4	25	24,7	24,4	24,1	23,7	23,4	23	22,7	22,4	22,1
23	28,5	28,1	27,6	27,3	26,9	26,5	26,1	25,8	25,4	25	24,6	24,3
25	31,1	30,6	30,2	29,8	29,3	28,9	28,5	28,1	27,7	27,3	26,9	26,5
27	33,4	32,9	32,5	32,1	31,6	31,2	30,8	30,3	29,9	29,5	29,1	28,7
29	35,6	35,1	34,6	34,1	33,7	33,3	32,8	32,3	31,9	31,5	31,1	30,7
31	37,6	37,1	36,7	36,2	35,7	35,3	34,9	34,3	33,9	33,5	33,1	32,7
33	39,6	39,1	38,7	38,3	37,7	37,3	36,9	36,4	35,9	35,5	35,1	34,7
35	41,5	41,2	40,7	40,3	39,8	39,3	38,9	38,4	38	37,5	37,1	36,7
37	43,5	43,1	42,7	42,3	41,8	41,4	40,9	40,4	40	39,6	39,1	38,7
39	45,4	45	44,6	44,2	43,8	43,4	42,9	42,4	42	41,6	41,1	40,7
41	47,4	47	46,5	46,1	45,8	45,3	44,9	44,4	44	43,6	43,1	42,7
43	49,3	48,9	48,5	48,1	47,8	47,2	46,8	46,4	46	45,6	45,1	44,7
45	51,3	50,8	50,4	50	49,6	49,2	48,8	48,4	47,9	47,5	47,1	46,7
47	53,2	52,8	52,3	52	51,5	51,1	50,8	50,4	49,9	49,5	49,1	48,7
49	55,1	54,7	54,3	53,9	53,5	53,1	52,7	52,3	51,9	51,5	51,1	50,7
51	57,1	56,7	56,3	55,8	55,5	55	54,7	54,2	53,9	53,5	53	52,7
53	59	58,6	58,1	57,8	57,4	57	56,6	56,2	55,8	55,4	55	54,6
55	60,9	60,6	60,2	59,8	59,4	59	58,5	58,1	57,8	57,4	57	56,6
57	62,9	62,5	62,1	61,7	61,3	60,9	60,5	60,1	59,8	59,4	59	58,6
59	64,9	64,5	64,1	63,7	63,3	62,9	62,5	62,1	61,8	61,4	61	60,6
61	66,8	66,5	66,1	65,6	65,3	64,9	64,5	64,1	63,8	63,4	63	62,6
63	68,8	68,5	68,1	67,6	67,3	66,9	66,5	66,1	65,8	65,4	65	64,6
65	70,8	70,4	70,1	69,6	69,3	68,9	68,5	68,1	67,7	67,3	67	66,6
67	72,7	72,3	71,9	71,6	71,2	70,8	70,5	70,1	69,7	69,3	68,9	68,6
69	74,7	74,3	73,9	73,6	73,2	72,8	72,5	72	71,6	71,3	70,9	70,6
71	76,6	76,2	75,9	75,5	75,1	74,8	74,4	74	73,6	73,3	72,9	72,6
73	78,6	78,2	77,9	77,5	77,1	76,8	76,4	76	75,6	75,2	74,9	74,5
75	80,6	80,2	79,9	79,5	79,1	78,7	78,3	78	77,6	77,2	76,9	76,5
77	82,6	82,2	81,9	81,5	81,1	80,7	80,3	80	79,6	79,2	78,9	78,5
79	84,5	84,2	83,8	83,4	83	82,7	82,3	82	81,6	81,2	80,9	80,5
81	86,4	86,1	85,7	85,3	85	84,7	84,3	83,9	83,6	83,2	82,9	82,5
83	88,3	88	87,6	87,3	87	86,6	86,3	85,9	85,6	85,2	84,8	84,4
85	90,2	89,9	89,6	89,2	88,9	88,5	88,2	87,9	87,5	87,1	86,8	86,4
87	92,2	91,8	91,5	91,2	90,8	90,5	90,1	89,8	89,4	89,1	88,7	88,4
89	94	93,7	93,4	93	92,7	92,4	92	91,7	91,3	91	90,7	90,4
91	95,9	95,6	95,2	94,9	94,6	94,3	93,9	93,6	93,3	93	92,7	92,4
93	97,7	97,4	97	96,7	96,4	96,2	95,9	95,6	95,3	95	94,7	94,4
95	99,5	99,2	98,9	98,6	98,2	98	97,7	97,4	97,1	96,8	96,5	96,2
97	101,2	100,9	100,7	100,4	100,1	99,8	99,6	99,3	99	98,7	98,5	98,2
99										100,7	100,4	100,1
100												

nach Graden C.

12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
1,2	1,2	1,1	1	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,1	0,0	...
3,3	3,2	3,1	3	2,9	2,8	2,7	2,6	2,4	2,3	2,2	2,1	1,9	1,7
5,3	5,2	5,1	5	4,9	4,8	4,7	4,5	4,4	4,3	4,1	4	3,8	3,6
7,3	7,2	7,1	7	6,9	6,8	6,7	6,5	6,4	6,2	6,1	5,9	5,8	5,5
9,3	9,2	9,1	9	8,9	8,8	8,7	8,5	8,3	8,1	7,9	7,8	7,6	7,4
11,5	11,4	11,2	11	10,9	10,8	10,7	10,5	10,3	10,1	9,9	9,7	9,5	9,3
13,5	13,4	13,2	13	12,9	12,7	12,5	12,4	12,2	11,9	11,7	11,5	11,3	11,1
15,6	15,4	15,2	15	14,9	14,7	14,5	14,3	14	13,7	13,5	13,3	13,1	12,8
17,6	17,4	17,2	17	16,9	16,6	16,3	16,1	15,8	15,5	15,3	15	14,8	14,5
19,7	19,5	19,2	19	18,7	18,4	18,2	17,9	17,6	17,3	17	16,7	16,5	16,2
21,8	21,5	21,2	21	20,7	20,4	20,1	19,8	19,5	19,1	18,8	18,5	18,2	17,9
24	23,7	23,3	23	22,7	22,4	22	21,7	21,4	21,1	20,7	20,3	20	19,7
26,1	25,7	25,3	25	24,7	24,4	24	23,6	23,3	22,9	22,5	22,2	21,8	21,5
28,2	27,8	26,4	27	26,6	26,3	25,9	25,5	25,2	24,8	24,3	24	23,6	23,2
30,2	29,8	29,4	29	28,6	28,2	27,8	27,3	27	26,6	26,2	25,8	25,4	25,1
32,2	31,8	31,4	31	30,6	30,2	29,8	29,3	28,9	28,5	28,1	27,7	27,3	26,9
34,3	33,8	33,4	33	32,5	32,1	31,7	31,2	30,8	30,4	30	29,6	29,2	28,8
36,3	35,8	35,4	35	34,5	34,1	33,6	33,2	32,8	32,4	32	31,6	31,1	30,7
38,3	37,8	37,4	37	36,5	36,1	35,6	35,2	34,8	34,4	34	33,5	33,1	32,7
40,3	39,8	39,4	39	38,5	38,1	37,6	37,2	36,8	36,4	36	35,5	35,1	34,7
42,3	41,9	41,4	41	40,6	40,1	39,7	39,3	38,9	38,4	38	37,6	37,2	36,7
44,3	43,9	43,4	43	42,6	42,1	41,7	41,3	40,9	40,4	40	39,6	39,2	38,7
46,3	45,9	45,4	45	44,6	44,1	43,7	43,4	43	42,5	42,1	41,6	41,2	40,8
48,3	47,9	47,4	47	46,6	46,2	45,8	45,4	45	44,6	44,1	43,6	43,3	42,9
50,3	49,9	49,4	49	48,6	48,2	47,8	47,4	47	46,6	46,1	45,7	45,3	44,9
52,2	51,9	51,4	51	50,6	50,2	49,8	49,4	49	48,6	48,1	47,7	47,3	47
54,2	53,8	53,4	53	52,6	52,2	51,8	51,4	51	50,6	50,1	49,8	49,4	49
56,2	55,8	55,4	55	54,6	54,2	53,8	53,4	53	52,6	52,2	51,8	51,4	51
58,2	57,8	57,4	57	56,6	56,2	55,8	55,4	55	54,6	54,2	53,8	53,4	53
60,2	59,8	59,4	59	58,6	58,2	57,8	57,4	57	56,6	56,2	55,8	55,4	55
62,2	61,8	61,4	61	60,6	60,2	59,8	59,4	59	58,6	58,2	57,8	57,4	57
64,2	63,8	63,4	63	62,6	62,2	61,8	61,4	61	60,7	60,3	59,8	59,4	59.
66,2	65,8	65,4	65	64,6	64,2	63,8	63,5	63	62,7	62,3	61,9	61,5	61,1
68,2	67,8	67,4	67	66,6	66,2	65,8	65,5	65,1	64,7	64,3	63,9	63,5	63,1
70,2	69,8	69,4	69	68,6	68,2	67,8	67,5	67,1	66,7	66,3	65,9	65,5	65,1
72,2	71,8	71,4	71	70,6	70,2	69,8	69,5	69,1	68,7	68,3	67,9	67,5	67,1
74,1	73,8	73,4	73	72,6	72,2	71,8	71,5	71,1	70,7	70,3	70	69,6	69,2
76,1	75,8	75,4	75	74,6	74,2	73,8	73,5	73,1	72,7	72,3	72	71,6	71,2
78,1	77,8	77,4	77	76,6	76,2	75,8	75,5	75,1	74,7	74,3	74	73,6	73,2
80,1	79,8	79,4	79	78,6	78,2	77,9	77,5	77,1	76,8	76,4	76	75,6	75,3
82,1	81,8	81,4	81	80,6	80,2	79,9	79,5	79,1	78,7	78,4	78	77,6	77,3
84,1	83,8	83,4	83	82,6	82,2	81,9	81,6	81,2	80,8	80,4	80,1	79,7	79,3
86	85,7	85,4	85	84,6	84,2	83,9	83,6	83,2	82,8	82,4	82,1	81,7	81,3
88	87,7	87,4	87	86,6	86,2	85,9	85,6	85,2	84,8	84,4	84,1	83,7	83,4
90	89,7	89,3	89	88,6	88,2	87,9	87,6	87,2	86,9	86,5	86,1	85,7	85,4
92	91,7	91,3	91	90,7	90,3	89,9	89,6	89,2	88,9	88,6	88,3	87,9	87,5
94	93,7	93,3	93	92,7	92,4	92	91,7	91,3	91	90,7	90,4	90	89,7
95,9	95,6	95,3	95	94,7	94,4	94	93,7	93,4	93,1	92,8	92,4	92,1	91,8
97,9	97,6	97,3	97	96,7	96,4	96,1	95,8	95,5	95,2	94,9	94,6	94,3	93,9
99,8	99,5	99,3	99	98,7	98,5	98,2	97,9	97,6	97,3	97	96,7	96,4	96,1
			100	99,7	99,5	99,2	98,9	98,6	98,4	98,1	97,8	97,5	97,2

Soll also z. B. aus 85procentigem Spiritus 35procentiger Branntwein hergestellt werden, so würden 100 Liter des ersteren mit 148,01 Liter Wasser zu verdünnen sein. Dieselbe Tabelle kann auch dazu dienen, die Menge eines schwächeren Weingeistes zu ermitteln, welche nöthig ist, um durch Zusatz zu einem stärkeren ein Gemisch zu bekommen, welches einen dazwischen liegenden verlangten Alkoholgehalt hat: die Menge des schwächeren Weingeistes ist gleich dem Produkte aus dem Alkoholgehalte des herzustellenden Weingeistes in die Wassermenge, welche die Verdünnung des starken Weingeistes zu Weingeist von der herzustellenden Stärke erfordert, dividirt durch das Produkt aus dem Alkoholgehalte des schwachen Weingeistes in die Wassermenge, welche die Verdünnung des herzustellenden Weingeistes zu dem schwachen erfordert. Wird z. B. verlangt, daß aus 1 Liter 85procentigem Weingeiste mittelst 20procentigem 55procentiger hergestellt werde, so findet man die Menge des 20procentigen auf folgende Weise: Zur Verdünnung von 100 Maß 85procentigen Weingeistes auf 55procentigen sind 57,90 Liter Wasser, und zur Verdünnung von 100 Maß 55procentigen auf 20procentigen 175,96 Liter Wasser erforderlich; die gesuchte Menge des 20procentigen ist $= \frac{55 \times 57{,}90}{20 \times 175{,}96}$ $= \frac{3184{,}5}{3519{,}2} = 0{,}90489$, zur Verdünnung von 100 Litern würde also die 100fache Menge erforderlich sein, d. i. 90,489 Liter.

§. 64. **Derivate und Zersetzungsprodukte des Aethylalkohols.** Diese sind außerordentlich zahlreich, doch müssen wir uns hier darauf beschränken, nur die wichtigsten kurz zu berühren. Werden bei Abschluß der Luft Alkoholdämpfe durch ein glühendes mit Bimsteinstücken gefülltes Rohr geleitet, so entstehen verschiedene Zersetzungsprodukte, je nach der Temperatur: Kohlenoxyd, Sumpfgas, Aethylen, Aldehyd, Essigsäure, Benzol, Phenol, Naphthalin ꝛc. In Berührung mit Sauerstoff oder atmosphärischer Luft oxydirt sich der Alkohol nur unmerklich, die Oxydation erfolgt aber mehr oder minder beschleunigt, wenn Platinmohr oder organische Fermente (siehe Essigsäure) zugegen sind, indem sich Aldehyd, Essigsäure, Acetal und Ameisensäure bilden. Dieselben Oxydationsprodukte erhält man auch durch Einwirkung von Oxydationsgemischen, wie Braunstein und Schwefelsäure, chromsaures Kalium und Schwefelsäure ꝛc. Noch zahlreicher sind die durch Einwirkung von Salpetersäure entstehenden Produkte.

Durch Einwirkung von Salzsäure auf Alkohol, sowie von Chlor auf Aethylwasserstoff erhält man das **Chloräthyl**, $C_2 H_5 Cl$, eine farblose sehr leicht bewegliche Flüssigkeit von 0,874 spec. Gew., die bei 12° siedet, also bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig ist; es löst sich in 24 Theilen Wasser und verbrennt mit grüngesäumter Flamme. Beim Erhitzen mit Wasser oder alkoholischer Kalilauge zerfällt es in Salzsäure resp. Chlorkalium und Alkohol. Mit Chlor behandelt liefert das Chloraethyl eine Reihe von Substitutionsprodukten, indem immer mehr Wasserstoff durch Chlor ersetzt wird; das letzte Glied dieser Reihe ist der Drei-

fach-Chlorkohlenstoff $C_2 Cl_6$. Das Jodäthyl interessirt als Hülfsmaterial zur Darstellung mancher anderer Aethylverbindungen; es wird dargestellt, indem man Jodwasserstoffsäure in deren Entstehungsmomente, nämlich durch Zersetzung von Jodphosphor, auf Alkohol einwirken läßt: man übergießt 1 Theil rothen Phosphor mit 5 Theilen absolutem Alkohol, fügt, indem man das Gemisch abkühlt, allmälig 10 Theile Jod hinzu und destillirt aus dem Wasserbade; das Destillat wird mit Natronlauge gereinigt. Das Jodäthyl ist eine leicht bewegliche, ätherartig und zugleich etwas lauchartig riechende Flüssigkeit von 1,975 spec. Gew., siedet bei 72°, ist in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich, und wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt. Vermöge der Geneigtheit des Jodaethyls sich zu zersetzen, dient es als Hülfsmittel, um Verbindungen zu erzeugen, in welchen Wasserstoff durch Aethyl substituirt ist. Das Cyanäthyl erhält man durch Destillation eines Gemisches von Cyankalium mit äthylschwefelsaurem Kalium oder von propionsaurem Ammonium mit Phosphorsäure-Anhydrid; es ist also das Cyanäthyl, $C_2 H_5 . CN$, identisch mit dem Propionitril. In correspondirender Weise wiederholt sich die Uebereinstimmung zwischen den Nitrilen der Fettsäuren und den Cyanverbindungen der Alkoholradikale, so daß also z. B. Acetonitril und Cyanäthyl dieselbe Verbindung sind. Das Cyanäthyl ist eine farblose angenehm riechende Flüssigkeit von 0,787 spec. Gew. und 98° Siedepunkt. Durch Behandlung mit Kalilauge bildet sich Ammoniak und propionsaures Kalium. Dies erinnert an die Cyanwasserstoffsäure, welche mit Alkalien gekocht Ammoniak und ameisensaures Alkali bildet und daher als das Nitril der Ameisensäure angesehen werden kann. — Kalium und Natrium lösen sich unter Wasserstoffentwickelung in Alkohol auf, indem krystallinisches Kalium- resp. Natriumäthylat entsteht, Verbindungen, die als Alkohol anzusehen sind, in dem ein Wasserstoffatom durch das betreffende Metall ersetzt ist; mit Wasser zerfallen sie in Alkohol und das entsprechende Hydroxyd. — Mit Schwefelsäure giebt der Alkohol je nach den Mengenverhältnissen und der Temperatur Aether, Aethylen oder Aethylschwefelsäure, von denen der erstere nähere Erwähnung verdient.

§. 65. Aethyläther $(C_2 H_5)^2 O$, Aethyloxyd, Schwefeläther. Derselbe bildet sich bei der Behandlung von Alkohol mit Schwefelsäure (daher der letztere Name), Phosphorsäure, wasserfreiem Zinkchlorür, auch durch Zersetzung von Natriumäthylat mit Jodäthyl. Am leichtesten wird er aus Schwefelsäure und Alkohol dargestellt: Ein Gemisch von 9 Theilen Schwefelsäure mit 5 Theilen 85- bis 90procentigem Alkohol wird in einer mit gnter Kühlvorrichtung versehenen tubulirten Retorte der Destillation unterworfen. Dabei ist zu bemerken, daß mit derselben Menge Schwefelsäure nach und nach eine große Menge Alkohol in Aether und Wasser zersetzt werden kann, indem man zu dem siedenden Gemische fortwährend so viel Alkohol zufließen läßt, als Flüssigkeit abdestillirt. Die Temperatur der siedenden Flüssigkeit muß möglichst auf 140° erhalten werden, was man an einem in dieselbe eingesenkten Thermometer erkennt. Wenn ungefähr sechsmal so viel Weingeist nachgeflossen ist, als

ursprünglich in dem Gemische war, unterbricht man die Operation, weil dann durch die Nebenprodukte, welche sich bildeten, die ätherbildende Kraft der Schwefelsäure so geschwächt ist, daß viel unzersetzter Weingeist mit übergeht. Das Destillat enthält außer Aether das dem Alkohol beigemischt gewesene Wasser, außerdem aber mehr oder weniger unzersetzten Alkohol, häufig auch schweflige Säure, besonders dann, wenn durch zu langsames Zufließen von Alkohol nicht die Temperatur normal blieb, sondern viel über 140° stieg. Man schüttelt das Destillat mit alkalihaltigem Wasser, hebt den Aether von dem Wasser ab und rectificirt über Chlorcalcium oder gebranntem Kalk. — Bei der Aetherbildung haben wir zwei Vorgänge zu unterscheiden. Zuerst entstehen aus einem Molekül Alkohol und einem Molekül Schwefelsäure Wasser und Aethylschwefelsäure: $C_2 H_6 O + SO_4 H_2 = H_2 O + C_2 H_5 . O . SO_2 . OH$. Kommt dann ein zweites Molekül Alkohol hinzu, so setzt sich die Aethylschwefelsäure mit diesem in Aether und Schwefelsäure um.

Der reine Aether ist eine vollkommen neutrale, farblose, sehr leicht bewegliche Flüssigkeit, von charakteristischem durchdringendem Geruch und Geschmack; wegen seines niedrigen Siedepunktes, der bei 35,5° liegt, verdampft er schon bei der gewöhnlichen Temperatur lebhaft, und giebt wegen der Leichtentzündlichkeit, wodurch er sich zugleich auszeichnet, in abgeschlossenen Räumen verdampfend ein sehr gefährliches explosives Gasgemisch mit der atmosphärischen Luft. Sein spec. Gew. ist bei $+ 20° = 0{,}713$, bei $0° = 0{,}736$. Gleich dem Alkohol ist der Aether ein schlechter Elektricitätsleiter. 9 Theile Wasser lösen 1 Theil Aether auf (woran seine Reinheit, namentlich die Abwesenheit von Alkohol, erkannt werden kann), während 36 Gewichtstheile Aether nur 1 Theil Wasser lösen; beim Schütteln von Wasser mit Aether nimmt daher das Volumen des Wassers zu, dasjenige des Aethers ab; es bilden sich dabei zwei Schichten, deren obere mit Wasser gesättigter Aether, die untere mit Aether gesättigtes Wasser ist. Alkohol und Aether mischen sich in jedem Verhältnisse; eine solche Mischung, 2 Theile starken Weingeist und 1 Theil Aether enthaltend, sind die gewöhnlichen Hoffmannstropfen. Von der Löslichkeit oder Unlöslichkeit vieler fester und flüssiger Stoffe im Gegensatze zu dem Löslichkeitsverhalten derselben Stoffe in Wasser oder auch in Alkohol wird zum Zwecke der Trennung gemengter Substanzen und der Reindarstellung einzelner häufig Gebrauch gemacht. Reiner Aether löst $^1/_{80}$ Schwefel, $^1/_{17}$ Phosphor, viel reichlicher Brom und Jod, letztere beide jedoch nicht ohne gegenseitige chemische Einwirkung. Zu den in Aether löslichen Stoffen gehören besonders sauerstoffarme und sauerstofffreie organische Verbindungen: Fette, Harze, ätherische Oele ꝛc.; von unorganischen Verbindungen hauptsächlich manche Chlorverbindungen, z. B. Kupferchlorid und Kupferchlorür, Eisenchlorid und -chlorür, Platinchlorid ꝛc. Mit flüssiger Kohlensäure mischt er sich in allen Verhältnissen. Ammoniakgas löst er reichlich, von Cyangas sein fünffaches, von Kohlensäure sein doppeltes Volum. — Mit atmosphärischer Luft in Berührung oxydirt er sich bei gewöhnlicher Temperatur langsam und wird dann sauer; von 200° an (wenn man ihn etwa auf einen so stark er-

hitzten Ziegelstein tropft) ist die Oxydation beschleunigt, mit einem schwachen bläulichen Lichtscheine und mit der Entwickelung eines starken Aldehydgeruches verbunden. Die Zersetzungsprodukte, welche er giebt, wenn die Dämpfe durch ein glühendes Rohr getrieben werden, sind reicher an Aethylen und ärmer an Sumpfgas, als die unter gleichen Bedingungen aus Alkohol entstehenden, weshalb er auch mit leuchtender Flamme brennt. — Chlorgas wird vom Aether reichlich absorbirt und wirkt alsdann so energisch zersetzend, daß das Gemisch abgekühlt werden muß; schließlich kann aller Wasserstoff substituirt werden, so daß die Verbindung $C_4 Cl_{10} O$ entsteht. — Mit concentrirter Schwefelsäure giebt der Aether Aethylschwefelsäure; mit Schwefelsäure-Anhydrid Schwefelsäure-Aethyläther, Aethionsäure, Isäthionsäure ꝛc.

§. 66. Mit Säuren bilden die Alkohole eigenthümliche Verbindungen, die als zusammengesetzte Aether bezeichnet werden; dabei tritt Wasser aus der Verbindung aus. Dieselben lassen sich den gewöhnlichen Salzen vergleichen, indem statt eines Metalls ein Alkoholradikal an die Stelle des Wasserstoffs der Säure tritt. Daher kann eine einbasische Säure nur eine Aetherart bilden, eine zweibasische dagegen zwei ꝛc. Die Aether mehrbasischer Säuren, in denen nicht aller Wasserstoff vertreten ist, werden Aethersäuren genannt. Durch Behandlung mit wässerigen Alkalien zerfallen die zusammengesetzten Aether in Alkohol und Säuren. Die Darstellung dieser Aetherarten geschieht entweder direct durch Einwirkung einer Säure auf den betreffenden Alkohol, oder durch Mitwirkung einer starken Mineralsäure, z. B. Schwefelsäure oder Salzsäure; bei einigen ist die Darstellung durch verschiedene Umstände erschwert. — Die zusammengesetzten Aether der organischen Säuren werden bei diesen berücksichtigt werden; hier sind nur wenige mit unorganischen Säuren anzuführen, wie der Salpetersäure-Aethyläther $C_2 H_5 . O . NO_2$, der Salpetrigsäure-Aethyläther (Aethylnitrit) $C_2 H_5 . NO_2$, der Schwefelsäure-Aethyläther $(C_2 H_5 . O)^2 SO_2$. Die Aethylschwefelsäure $SO_2 \begin{matrix} O . C_2 H_5 \\ OH \end{matrix}$ wurde schon bei der Darstellung des Aethers erwähnt. Ihre Darstellung geschieht auf dieselbe Weise wie die aller übrigen Aetherschwefelsäuren, weshalb wir sie kurz anführen. Ein Theil Weingeist und 2 Theile Schwefelsäure werden vorsichtig mit einander gemischt. Das erkaltete Gemisch wird mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Baryum gesättigt. Das dabei gebildete schwefelsaure Baryum wird abfiltrirt, und aus der so erhaltenen Lösung von äthylschwefelsaurem Baryum das Baryum durch Schwefelsäure gefällt. Die so erhaltene freie Säure läßt sich nur im Vacuum concentriren. Will man ein anderes Salz der Säure, z. B. das Kaliumsalz erhalten, so zersetzt man die Lösung des äthylschwefelsauren Baryums durch schwefelsaures Kalium ꝛc.

§. 67. Von den übrigen Derivaten des Aethylalkohols verdienen noch folgende erwähnt zu werden:

Das Schwefeläthyl $(C_2 H_5)^2 S$ entsteht beim Einleiten von Chloräthyl in eine alkoholische Lösung von Einfach-Schwefelkalium; es

ist eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit von sehr unangenehmem Geruch, 0,825 spec. Gew. und 91° Siedepunkt. Das Zweifach-Schwefeläthyl (Schwefeldiäthyl) $(C_2 H_5)^2 S_2$ erhält man auf dieselbe Weise aus Zweifach-Schwefelkalium; farblose, ölige, bei 151° siedende Flüssigkeit. Das Aethylsulfhydrat (Merkaptan) $C_2 H_6 S = C_2 H_5 . SH$, ist als die Schwefelwasserstoffverbindung des Aethyls anzusehen. Es stellt eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von 0,831 spec. Gew., 36° Siedep. und höchst unangenehmem Geruche dar. Aehnliche Verbindungen geben Selen und Tellur.

Das Aethylamin $C_2 H_5 NH_2$ erhält man am reinsten durch Destillation von Cyansäure oder Cyanursäure-Aether mit Kali; es ist dünnflüssig, siedet bei 18°, riecht ganz wie Ammoniak, brennt mit bläulicher Flamme und ist stark basisch. Aehnlich wie Ammoniak fällt es Metallsalze, löst aber wie Kali das gefällte Thonerdehydrat auf. Das Di- und Triäthylamin verhalten sich den entsprechenden Methylverbindungen ähnlich. — Die Verbindungen des Aethyls mit den Metallen, mit Arsen, Phosphor ꝛc. haben für uns kein Interesse.

§. 68. Die übrigen hierher gehörenden Alkohole. Dem Aethylalkohol zunächst steht der Propylalkohol $C_3 H_8 O$, von dem zwei isomere Modificationen existiren. Der normale Propylalkohol ist im Fuselöl enthalten und wird aus diesem dargestellt. Von seinen Derivaten ist das dem Trimethylamin isomere Propylamin zu erwähnen, eine wasserhelle bei 49—50° siedende stark basische Flüssigkeit von stark ammoniakalischem Geruche.

Von den Amylalkoholen ist der bekannteste der bei der Gährung sich bildende sogenannte Gährungs-Amylalkohol ($C_5 H_{12} O$). Er ist der Hauptbestandtheil des Kartoffelbranntweinfusels. Wegen seines höheren Siedepunktes (130—131°) ist er in dem minder flüchtigen Theile des Destillates der Branntweinmaische, also z. B. in dem Inhalte des Lutterkastens am Brennapparate relativ reichlicher enthalten, so daß er sich aus diesem Theile des Destillates in öligen Tropfen abscheidet. Aus Kohlen, welche zur Entfuselung von Branntwein gedient haben, läßt er sich gleichfalls abdestilliren. Das rohe Fuselöl reinigt man, indem man es mit Wasser schüttelt, darauf über kohlensaurem Natrium destillirt, zuletzt über Chlorcalcium rectificirt und den bei der angegebenen Temperatur übergehenden Theil gesondert auffängt. Der Amylalkohol ist eine farblose Flüssigkeit von 0,825 spec. Gew., in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich, riecht unangenehm betäubend und bewirkt eingeathmet Kratzen im Schlunde. Man schreibt ihm einen großen Theil der schädlichen Wirkungen zu, die der Genuß von nicht entfuseltem schlechten Branntwein zur Folge hat. An der Luft oxydirt er sich langsam, durch Vermittelung von Platinmohr ziemlich schnell zu Baldriansäure. Seine Derivate erinnern ganz an die entsprechenden Aethylverbindungen.

Der Capronylalkohol (Hexylalkohol) $C_6 H_{14} O$, sowie der Oenanthylalkohol (Heptylalkohol) $C_7 H_{16} O$, sind im Fuselöl der Weintreber enthalten, werden aber am besten aus den betreffenden Kohlenwasser-

stoffen des Petroleums dargestellt. — Ein Octylalkohol (Caprylalkohol) ist als Essigsäure-Aether in dem flüchtigen Oele von Heracleum spondylium enthalten, ein anderer entsteht bei der Destillation von Ricinusöl mit Alkalihydrat. — Der Cetylalkohol (Aethal) $C_{16} H_{34} O$ bildet als Palmitinsäure-Aether den Hauptbestandtheil des Wallraths. — Im chinesischen Wachs, von einigen Bäumen Chinas herrührend, aus welchen es nach dem Stiche einer Coccusart ausschwitzt, ist der Cerylalkohol $C_{27} H_{56} O$ als Cerotinsäure-Aether enthalten. — Der Myricylalkohol $C_{30} H_{62} O$ kommt als Palmitinsäure-Aether im Bienenwachs vor und wird aus diesem, ebenso wie die eben genannten Alkohole aus den betreffenden Aethern, durch Behandlung mit alkoholischer Kalilauge gewonnen.

3. Säuren der Reihe $C_n H_{2n} O_2$ (Fettsäuren).

§. 69. Bevor wir zur Betrachtung der einzelnen hierhergehörigen Säuren übergehen, wird es angemessen sein, einige Bemerkungen über organische Säuren im Allgemeinen vorauf zu schicken. — Die Zahl der in der Natur vorkommenden organischen Säuren ist eine ziemlich große, weit größer aber ist die Zahl der künstlich dargestellten. Unser Interesse nehmen vor allen die ersteren in Anspruch, deren Gegenwart in den Pflanzensäften sich uns schon durch den Geschmack, sowie durch die Reaction gegen Lakmuspapier zu erkennen giebt. Die meisten Pflanzensäfte reagiren sauer, eine neutrale Reaction zeigt sich selten, noch seltener eine alkalische. Zu den neutral reagirenden Pflanzensäften gehören u. a. alle diejenigen, welche Rohrzucker enthalten, denn dieser scheint sich mit der Gegenwart einer freien Säure nicht zu vertragen. Leicht unterliegt man bei dieser Prüfung einer Täuschung, wenn man nämlich das Lakmuspapier mit dem Pflanzensafte in Berührung bringt, nachdem die atmosphärische Luft auf ihn einzuwirken Gelegenheit gehabt hatte; auch vollkommen neutrale Pflanzensäfte erleiden unter dem Einflusse des atmosphärischen Sauerstoffs sehr rasch eine Veränderung, wodurch sie eine saure Beschaffenheit annehmen. Vergleichen wir in Bezug auf das Vorhandensein und die Menge der freien Säuren verschiedene Gewächse mit einander, oder bei einer und derselben Pflanze ihre verschiedenen Organe, oder einen bestimmten Pflanzentheil je nach der Lebensperiode, in welcher die Pflanze sich gerade befindet, und nach den äußeren Bedingungen, welchen sie unterworfen war, so zeigen sich Verschiedenheiten, welche nicht als nur zufällig angesehen werden können: wir gelangen zu der Einsicht, daß die neutrale Reaction der Pflanzensäfte im Gegensatz zu der mehr oder minder sauren Beschaffenheit derselben mit den gesammten Lebensverhältnissen des Pflanzenorganismus in genauem Zusammenhange steht. Wir sehen z. B. beim Keimen der Samen, beim Aufbrechen der Baumknospen, bei der Entwickelung von Blattorganen aus Wurzeln und Rhizomen, überhaupt bei allen denjenigen Vorgängen im Leben der Pflanze, welche mit einer Sauerstoffabsorption verbunden sind, Säuren auftreten,

wo solche vorher nicht vorhanden waren, oder die vorhandenen vermehrt. Umgekehrt vermindert sich die Säuremenge, wenn ein Pflanzentheil dem höchsten Ziele seiner Entwickelung näher entgegen geht. Bei manchen Pflanzensäften ist die saure Beschaffenheit so groß, daß sich die unmittelbare Wahrnehmung durch den Geschmack aufdrängt. Es sind dies namentlich die Säfte mancher fleischigen Früchte. An ihnen hat man daher auch zuerst Veranlassnng gefunden, der Ursache dieser sauren Beschaffenheit näher nachzuforschen, und gelangte so zu der Entdeckung der Pflanzensäuren. An diese Entdeckung schloß sich die Wahrnehmung pflanzensaurer Salze an, von denen einzelne, z. B. der Weinstein, schon längst bekannt waren, ehe man ihre chemische Zusammensetzung kannte. Die organischen Säuren kommen also theils frei, theils an unorganische oder organische Basen gebunden in den Pflanzen vor. Solche Salze findet man zuweilen in den Zellen krystallinisch abgelagert, z. B. das oxalsaure Calcium, aber sie scheiden sich aus dem durch Auspressen des betreffenden Pflanzentheils gewonnenen Safte ab, nachdem derselbe bis zu einem gewissen Concentrationsgrade abgedampft war, z. B. das saure oxalsaure Kalium. In den meisten Fällen ist jedoch die Nachweisung und Darstellung einzelner Pflanzensäuren oder ihrer Salze mit größern Schwierigkeiten verbunden und erfordert die Anwendung weitläufiger Trennungsoperationen. Einzelne organische Säuren sind so allgemein durch die ganze Pflanzenwelt verbreitet, daß wir ihnen bei jeder genauen Analyse eines Pflanzensaftes zu begegnen erwarten dürfen. Dahin gehören namentlich die Oxalsäure, Weinsteinsäure, Citronensäure, Aepfelsäure und die Gerbsäure. Andere beschränken sich in ihrem Vorkommen nur auf gewisse Pflanzenfamilien und -Arten, z. B. die Chinasäure der Chinarinden, die Chelidonsäure des Schöllkrauts und anderer Papaveraceen. Außer in den Pflanzen kommen organische Säuren verschiedener Art als Bestandtheile des Thierkörpers oder seiner Secretionsprodukte vor. — Was die physiologische Bedeutung der Pflanzensäuren betrifft, so nahm man früher an, daß sie gewissermaßen als Uebergangsglieder zwischen der Kohlensäure und den kohlenstoffreicheren Pflanzenstoffen anzusehen seien. Aus verschiedenen Gründen ist aber diese Ansicht unhaltbar geworden. Neues Licht über diesen Gegenstand scheint eine von Emmerling für die Oxalsäure aufgefundene Thatsache zu verbreiten, wonach die Oxalsäure im Stande ist unorganische Salze, besonders salpetersaure, zu zersetzen, so daß die Salpetersäure frei wird und nun von der Pflanze zum Aufbau stickstoffhaltiger Substanzen benutzt werden kann. Wird diese Thatsache auch für andere Säuren nachgewiesen, so würde damit unsere Kenntniß von der Bedeutung organischer Säuren für den Lebensproceß der Pflanzen sehr gefördert werden.

§. 70. Was nun die chemische Constitution der organischen Säuren betrifft, so können wir dieselben, ähnlich wie die unorganischen Säuren, ansehen als die Hydroxylverbindungen gewisser Radicale, und es wird von der Werthigkeit dieser letzteren abhängen, wie viel Gruppen OH mit demselben verbunden sind, ob also die Säure ein- oder mehrbasisch ist. So z. B. würde in der Essigsäure das einwerthige Radical $C_2 H_3 O$

anzunehmen sein, ihre Formel würde daher sein $C_2 H_3 O . HO$. Nach der Entstehungsweise der Säuren durch Oxydation der Alkohole, wobei der Atomcomplex $CH_2 . OH$ sich in die Gruppe $CO . OH$ verwandelt, ist es gerechtfertigter, sie als Verbindungen dieser Gruppe, die als Carboxyl bezeichnet wird, mit Kohlenwasserstoffen (mit Ausnahme der Ameisensäure, welche die Wasserstoffverbindung des Carboxyls ist) anzusehen. Aus der in einer Säure enthaltenen Anzahl von Carboxylgruppen ergiebt sich leicht die Basicität der Säure. Der nicht zum Carboxyl gehörende Wasserstoff kann durch einwerthige Elemente oder Radicale vertreten werden. Durch Ersetzung des Carboxylwasserstoffs durch Metalle entstehen die Salze (tritt an die Stelle des Wasserstoffs ein Alkoholradical, so entsteht ein zusammengesetzter Aether). — Die Alkohole gehen bei der Oxydation nicht direct in Säuren über, sondern zuerst in die später zu erwähnenden Aldehyde, aus denen erst durch weitere Oxydation die Säuren entstehen. Von einem Kohlenwasserstoff, welcher mehrere isomere Alkohole bilden kann, sind eben so viele isomere Säuren möglich.

Die meisten organischen Säuren sind bei gewöhnlicher Temperatur fest und krystallisirbar, einige selbst noch bei 0° flüssig oder syrupsartig. Der Schmelzpunkt der festen Säuren liegt in der Regel unter derjenigen Temperatur, bei welcher sie sich zersetzen; sehr viele lassen sich auch unzersetzt verflüchtigen. Diese Eigenschaft vermindert sich mit der größern Zahl der Elementaratome und mit Vermehrung des Sauerstoffs. Aus dem letzteren Grunde sind gerade die meisten eigentlichen Pflanzensäuren nicht unzersetzt verdampfbar, sondern liefern beim Erhitzen verschiedene Zersetzungsprodukte, unter welchen gewöhnlich mehrere neue Säuren sich befinden.

In ihrem Verhalten gegen Basen bieten die organischen Säuren die größte Mannigfaltigkeit dar, von denjenigen, welche mit starken Mineralsäuren wetteifern, bis zu andern Abtheilungen organischer Stoffe herunter, welche kaum mit einigen starken Basen Verbindungen einzugehen fähig sind. Bei jenen markirt sich der saure Charakter auch durch den Geschmack, durch die Reaction gegen Lakmuspapier und, wenn sie flüchtig sind, zugleich durch den Geruch. Nur in so fern unterscheiden sie sich von den stärkeren Mineralsäuren, als sie nicht wie diese die thierische Haut und andere organische Stoffe angreifen, wie dies auch schon nach dem Vorkommen ihrer häufig sehr concentrirten Lösung in der lebenden Pflanzenzelle nicht anders zu erwarten steht. In technischer Beziehung ist dieses Verhalten von großer Wichtigkeit, besonders in der Zeug-Färberei und -Druckerei, wo es nicht selten darauf ankommt, Metalloxyde durch starke Säuren aufzulösen und von der Faser des Zeugs zu entfernen, ohne daß diese selbst angegriffen wird, wie es durch starke Mineralsäuren geschehen würde.

Gegen zersetzende Einwirkungen verhalten sich die organischen Säuren ähnlich wie alle übrigen organischen Verbindungen: Erwärmung bewirkt gewöhnlich zunächst, sofern die Säure bei dieser Temperatur nicht flüchtig ist, eine Abscheidung von Wasser, wobei sich oft die Anhydride bilden, so wird z. B. aus der Bernsteinsäure, $C_4 H_6 O_4$, das Anhydrid der-

selben $C_4 H_4 O_3$ ꝛc. Bei stärkerer Erhitzung, theils für sich, theils mit fixen Alkalien, erleiden die nichtflüchtigen Säuren (die flüchtigen, wenn ihre Dämpfe durch ein entsprechend stark erhitztes Rohr hindurch geleitet werden) eine Zersetzung, deren Produkte häufig einfacher sind, als sie sonst aus der trocknen Destillation organischer Stoffe hervorgehen. Unter den Zersetzungsprodukten befindet sich neben Kohlensäure und Wasser eine neugebildete bald neutrale bald saure organische Verbindung. Aus den mehrbasischen Säuren entstehen auf diese Weise die Brenz- oder Pyrosäuren, deren Basicität immer geringer ist als diejenige der Säure, aus welcher sie entstanden. Die Salze organischer Säuren verhalten sich bei der trocknen Destillation verschieden: die meisten zerfallen, indem Kohle und kohlensaures Salz zurückbleibt, entweder in Kohlensäure, Wasser und einen acetonartigen (s. später), überhaupt einfacher zusammengesetzten Körper, oder die Zersetzungsprodukte sind, namentlich bei raschsteigender Hitze, mannigfaltiger, darunter Kohlensäure, Kohlenoxydgas, Grubengas, brenzlich-ätherische Oele ꝛc.

Durch Einwirkung von Chlor, Ammoniak, Salpetersäure ꝛc. auf organische Säuren entstehen dadurch, daß Cl, NH_2, NO_2 ꝛc. an Stelle des nicht durch Metalle vertretbaren Wasserstoffs tritt, neue Säuren, substituirte Säuren, Amidosäuren ꝛc., über die bei den betreffenden Verbindungen das Nöthige zu bemerken sein wird.

§. 71. Was nun die Darstellung der organischen Säuren betrifft, so lassen sich darüber keine allgemeinen Regeln geben, nur wenn dieselben schon fertig gebildet in der Natur vorkommen, können allgemeine Principien Anwendung finden. Dies gilt besonders von den in den Pflanzen vorkommenden Säuren, deren Nachweisung und Darstellung meistens auf der Herstellung unlöslicher Verbindungen beruht, welche dieselben mit Kalk oder Blei bilden. Es kommt dann also darauf an, zunächst aus dem Safte oder Extracte der zu untersuchenden Pflanze das Blei- oder Calciumsalz darzustellen, und aus diesen Salzen die Säure abzuscheiden. Das specielle Verfahren ist je nach den Eigenschaften der betreffenden Säure und nach den dieselbe begleitenden anderweitigen Verbindungen abzuändern. So werden z. B. manche Säuren durch neutrales, andere durch basisch essigsaures Blei, noch andere durch keins von beiden gefällt. Ebenso verhalten sich die Calciumsalze verschieden, indem einzelne aus der neutralen oder selbst freie Essigsäure enthaltenden Auflösung, andere nur wenn Ueberfluß von Kalk zugegen ist, gefällt werden. Bei einigen wird die Fällung durch Gegenwart von Salmiak verhindert, bei andern ist dies nicht der Fall. Die Abscheidung der Säure aus dem Bleisalze geschieht gewöhnlich durch Schwefelwasserstoffgas, welches durch das Wasser, worin das Bleisalz suspendirt ist, anhaltend hindurchgeleitet wird; es bildet sich Schwefelblei, welches unlöslich ist, und zugleich den Vortheil gewährt, daß es, ähnlich wie Kohle, färbende und andere Beimengungen, welche sich neben der frei gewordenen Säure in der Auflösung befinden, mechanisch bindet. Auch wird das Bleisalz häufig durch Schwefelsäure zerlegt, wobei sich unlösliches und durch Filtriren leicht zu trennendes schwefelsaures Blei bildet. Das

Calciumsalz wird gewöhnlich durch Schwefelsäure zerlegt, da der dabei sich bildende Gyps, wenn auch nicht unlöslich, so doch so schwer löslich ist, daß der Kalk auf diesem Wege beseitigt werden kann. Es versteht sich von selbst, daß bei der Anwendung von Schwefelsäure zur Zerlegung des Calcium- oder Bleisalzes dieselbe nicht im Ueberschuß angewandt werden darf, oder daß der etwaige in einzelnen Fällen sogar nothwendige Ueberschuß später wieder entfernt werden muß. Mehrere organische Säuren lassen sich erst dadurch vollständig reinigen, daß man, nachdem sie auf dem beschriebenen Wege in wässeriger Lösung gewonnen und von dem größten Theile der übrigen Bestandtheile des Pflanzensaftes befreit sind, krystallisirbare Salze derselben darstellt, aus welchen dann die Säure aufs neue durch essigsaures Blei gefällt, und aus der Bleiverbindung durch Schwefelwasserstoff abgeschieden wird. Häufig sind gerade die sauren Salze leichter krystallisirbar als die entsprechenden neutralen Verbindungen.

Die in diese Reihe gehörigen Säuren, deren allgemeine Formel in der Ueberschrift angegeben ist, sind alle einbasisch und stehen in der engsten Beziehung zu den bisher besprochenen Alkoholen, aus denen sie sich durch Oxydation bilden. Der Name „Fettsäuren" bezieht sich hauptsächlich auf die kohlenstoffreicheren Säuren dieser Reihe, welche den Hauptbestandtheil der meisten Fette bilden. Wir besprechen die einzelnen Säuren in derselben Reihenfolge wie die entsprechenden Alkohole.

Die Ameisensäure CH_2O_2.

§. 72. Sie wurde, nachdem man sie schon früher in den Ameisen vorhanden und aus ihnen durch Destillation derselben mit Wasser darstellbar kennen gelernt hatte, von Gehler als eine besondere Säure erkannt. Döbereiner wies zuerst nach, daß sie künstlich aus anderen organischen Substanzen gewonnen werden könne.

Das Vorkommen der Ameisensäure ist ein sehr mannigfaches; sie findet sich im Thier- und Pflanzenreiche. In letzterem kommt sie frei vor in den Brennhaaren der Brennnesseln, in den Früchten der Tamarinden und des Seifenbaums ꝛc., in den Nadeln der Kiefern und Fichten, besonders wenn diese schon längere Zeit gelegen hatten, so daß man annehmen kann, sie bilde sich in diesen durch eine Art Oxydationsproceß aus dem Terpentinöl, zumal da sich in älterem der Luft ausgesetzten Terpentinöl häufig Ameisensäure findet; in Bleigefäßen, in denen Terpentinöl aufbewahrt war, hat man sogar schon Krystalle von ameisensaurem Blei gefunden. Schulze fand sie in humosen Erdgemischen, also im Torf, Moder, Wald- und Ackererden, besonders wenn diese sich durch saure Beschaffenheit auszeichneten; auch läßt sich hieraus vielleicht ihr Vorkommen in einzelnen Mineralwässern (Brückenau, Weilbach, Marienbad ꝛc.) erklären. Ihre Gegenwart in den Ameisen, besonders in der großen Waldameise (Formica rufa) ist leicht nachzuweisen: diese Thiere riechen stark nach der nach ihnen benannten Säure, und bespritzen

einen ihnen feindlichen Gegenstand, z. B. einen in den Ameisenhaufen hineingehaltenen Stock, mit einer ziemlich concentrirten Lösung der Säure. Man glaubt die entzündlichen Wirkungen des Stichs anderer Insekten gleichfalls von Ameisensäure herleiten zu müssen. Außer in den Ameisen findet sie sich frei in den Processionsraupen, sowohl in dem Safte dieser Thiere als in den leicht zerbrechlichen Haaren und in den Fäces derselben. Ferner ist sie in manchen Secreten des menschlichen Körpers gefunden, im Schweiße, im Harn, in der Fleischflüssigkeit, im Blute ꝛc. nachgewiesen, ebenso in geringer Menge im Guano.

Darstellung. Seitdem man die künstliche Erzeugung der Ameisensäure aus andern organischen Körpern kennt, kann es nicht mehr für vortheilhaft gelten, sich zu ihrer Darstellung der Ameisen zu bedienen, welche man früher mit Wasser destillirte, um die mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigende Säure in verdünnter wässriger Lösung zu gewinnen, aus welcher sich durch Neutralisation mit Bleioxyd oder kohlensaurem Calcium, Abdampfen dieser Salzlösung und Zersetzung des Salzes mittelst einer stärkern Säure abgeschieden wurde. Die mehrfachen zur Darstellung der Ameisensäure vorgeschlagenen Methoden beruhen meistens auf der Oxydation verschiedener pflanzlicher Stoffe mittelst Braunstein und Schwefelsäure, Chromsäure oder übermangansaurem Kalium. Man erhält sie also z. B. durch Destillation von 1 Theil Stärke, Zucker oder Holzfaser mit einem Gemische von 2—4 Theilen Braunstein und eben so viel Schwefelsäure; oder nur mit gleichen Theilen Schwefelsäure und Wasser ohne Braunstein. Am einfachsten gewinnt man sie jetzt fast stets durch Destillation von krystallisirter Oxalsäure mit möglichst wasserfreiem Glycerin. Das zuerst unter Entweichung von Kohlensäure übergehende Produkt ist eine ziemlich schwach concentrirte Lösung von Ameisensäure; durch Zusatz von mehr Oxalsäure wird dann eine stärkere Säure erhalten. Um hieraus die concentrirte Säure zu erhalten, wird aus dem Destillat das Bleisalz hergestellt, dieses getrocknet und in eine lange weite Glasröhre gebracht, an deren in eine dünne Spitze ausgezogenes und nach unten gebogenes Ende eine Vorlage angepaßt ist. Das vordere Ende steht mit einem Chlorcalciumrohre und dieses mit einem Schwefelwasserstoffentwickelungsapparate in Verbindung. Das getrocknete Schwefelwasserstoffgas wirkt auf das ameisensaure Blei zersetzend; es bildet sich Schwefelblei und Ameisensäure, welche letztere durch gelindes Erwärmen der Röhre veranlaßt wird, in die Vorlage überzugehen. Man leitet darauf durch das Destillat trocknes Kohlensäuregas, um den Schwefelwasserstoff zu entfernen, und rectificirt die Flüssigkeit unter Beseitigung des zuerst übergehenden nach Schwefelwasserstoff riechenden Theiles.

§. 73. Die Entstehung der Ameisensäure aus andern Stoffen ist eine so mannigfaltige, daß sie als eines der am häufigsten auftretenden Zersetzungsprodukte organischer Substanzen gelten kann. Zum Kohlenoxyd steht sie in so naher Beziehung, daß man sie schon als das Hydrat desselben bezeichnet hat; wird Kalihydrat mit Kohlenoxyd längere Zeit auf 100° erwärmt, so bildet sich ameisensaures Kalium: $KOH + CO = CHO_2K$; auch durch Einwirkung von Kohlensäure auf Kalium kann

ameisensaures Kalium entstehen. In ähnlicher Weise wie die Kohlensäure als die höchste Oxydationsstufe des Kohlenstoffs theils bei Verbrennungen und andern Oxydationen organischer Stoffe, theils als eines der häufigsten durch Hitze, Gährung, Fäulniß ꝛc. hervorgebrachten Zersetzungsprodukte derselben auftritt, das Kohlenoxyd dagegen die unvollkommene Verbrennung des Kohlenstoffs bezeichnet; so entsteht die Ameisensäure aus sehr vielen organischen Stoffen durch einen gesammten Oxydationsproceß auf nassem Wege oder überhaupt unter Betheiligung von Wasserstoffverbindungen, wozu die angeführten Methoden ihrer Darstellung und die Art ihres Vorkommens in der Natur den besten Beleg geben. Andere Entstehungsweisen sind noch: durch Oxydation des Methylalkohols, durch Behandlung von Chloroform, Jodoform oder Bromoform und anderer Formylverbindungen (Formyl ist das in der Ameisensäure angenommene Radical) mit alkoholischer Kalilauge, bei der Zersetzung von Blausäure durch Kali oder verdünnte Säuren ꝛc.

Die concentrirteste Ameisensäure ist bei gewöhnlicher Temperatur farblos und dünnflüssig; spec. Gew. bei $0^{\circ} = 1{,}223$; bei -1° erstarrt sie zu glänzenden Krystallblättern; bei mittlerem Luftdrucke siedet sie bei 99°. Sie entwickelt an der Luft schwache Nebel, indem ihre Dämpfe Wassergas aus der Luft verdichten. Sie riecht scharf sauer, und wirkt auf die Haut gebracht stark ätzend. Der eigenthümlich saure Geruch und ein saurer Geschmack sind noch an der verdünnten Säure wahrzunehmen.

Die Dämpfe sowohl der concentrirtesten Säure, als eines Gemisches mit 2 Mol. Wasser lassen sich entzünden und brennen mit matter blauer Flamme. Durch oxydirende Mittel, z. B. Platinmohr in Berührung mit atmosphärischer Luft, durch Salpetersäure, die Oxyde der edlen Metalle ꝛc., wird die Ameisensäure in Kohlensäure und Wasser zerlegt; Schwefelsäure verwandelt sie in Kohlenoxyd und Wasser, Chlor in Kohlensäure und Salzsäure.

Die Ameisensäure läßt sich daran erkennen und unterscheidet sich namentlich dadurch von andern flüchtigen Säuren, mit welchen sie verwechselt werden könnte, z. B. Essigsäure, theils durch das oben erwähnte Verhalten gegen Schwefelsäure, theils dadurch, daß sie die Oxyde der edlen Metalle reducirt. Soll sie jedoch in einem Gemische entdeckt werden, indem man dasselbe, nachdem Schwefelsäure und etwas Wasser hinzugefügt ist, destillirt, so darf man nicht unbeachtet lassen, daß die bei dieser Destillation sich entwickelnde Ameisensäure erst durch Einwirkung der Schwefelsäure auf andere Substanzen oder auf bereits vorhandene Blausäure entstanden sein kann. Mit Silberoxyd oder Quecksilberoxyd erhitzt, scheidet sie aus diesen Oxyden das Metall reguliniſch ab; aus salpetersaurem Silber wird das Metall (häufig als ein glänzender an die Glaswand sich anlegender Spiegel) leichter durch ameisensaures Natrium, als durch die freie Säure gefällt. Das ameisensaure Kalium mit überschüssigem Kalihydrat mäßig erhitzt, verwandelt sich unter Freiwerdung von Wasserstoffgas in oxalsaures Kalium.

§. 74. Verbindungen der Ameisensäure. Die Ameisensäure gehört zu den stärkeren organischen Säuren; sie zersetzt kohlensaure Salze

und löst manche Metalle, z. B. Eisen und Zink, unter Wasserstoffentwickelung. Die Salze sind alle in Wasser löslich; die der Alkalien und alkalischen Erden entwickeln bei der trocknen Destillation Kohlenoxyd und Wasserstoff, indem durch Kohle etwas geschwärztes kohlensaures Salz zurückbleibt. Die Salze vieler Schwermetalle lassen beim Glühen reguliniſches Metall zurück, während Wasser, Kohlensäure und Kohlenoxyd entweichen. Besonders zu erwähnen ist das ameisensaure Ammonium $CHO_2 . NH_4$; wird dasselbe allmälig erhitzt, so schmilzt es bei über 100° unter Freiwerden von etwas Ammoniak, bei 180° zerfällt es in Wasser und Blausäure; $CHO_2 . NH_4 = CNH + 2 H_2 O$.

Die den Salzen analog constituirten zusammengesetzten Aether der Ameisensäure zeichnen sich durch ihren angenehmen Geruch aus. Besonders zu erwähnen ist der Ameisensäureäthyläther $CHO_2 . C_2 H_5$, der unter dem Namen Rumessenz oder Rumäther zur Herstellung von künstlichem Rum benutzt wird. Man stellt ihn am einfachsten dar, indem man bei aufgerichtetem Kühler Glycerin mit Oxalsäure und Alkohol erhitzt und nach Aufhören der Kohlensäureentwickelung den gebildeten bei 55° siedenden Aether abdestillirt.

Die Essigsäure, $C_2 H_4 O_2 = CH_3 . CO . OH$.

§. 75. Der allgemein und schon seit den ältesten Zeiten bekannte Essig ist eine durch Wasser stark verdünnte Essigsäure, welcher noch verschiedene zufällige Nebenbestandtheile beigemischt sein können. Was ihr Vorkommen betrifft, so findet sie sich in den Säften verschiedener Pflanzen theils frei, theils gebunden, und kann in diesen im ersten Falle durch Destillation mit Wasser, im anderen durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure nachgewiesen werden. Im thierischen Körper ist sie ebenfalls vorhanden, namentlich im Gemenge mit mehreren anderen Säuren im Safte des Muskelfleisches. Die Analogie, welche zwischen dem Verwesungsproceß organischer Substanzen und der trocknen Destillation, wenigstens in den durch beiderlei Vorgänge hervorgebrachten Produkten, besteht, läßt vermuthen, daß Essigsäure in Braunkohlen, Torf- und Moderarten, in den Ackererden und anderen humushaltigen Gemengen enthalten sei.

Die Darstellung der concentrirtesten Essigsäure beruht auf der Zersetzung essigsaurer Salze mittelst Schwefelsäure oder saurem schwefelsaurem Kalium. Das essigsaure Salz (gewöhnlich nimmt man essigsaures Natrium oder essigsaures Blei) wird zuvor bei gelinder Wärme sorgfältig entwässert, darauf pulverisirt, mit seinem gleichen Gewichte englischer Schwefelsäure oder fein gepulverten sauren schwefelsauren Kaliums innig gemengt und das Gemenge einer langsamen Destillation unterworfen. — Die Gewinnung des Essigs oder stärkerer Gemische von Essigsäure mit Wasser geht aus der zweifachen Art der Entstehung der Essigsäure hervor; nämlich einmal durch trockene Destillation verschiedener

organischer Stoffe entweder mit oder ohne gleichzeitige Anwendung oxydirend wirkender Substanzen, oder durch Oxydation von Alkohol. Was die erstere Art der Bildung der Essigsäure betrifft, so bildet sie sich bei der Fäulniß vieler organischer Körper, besonders eiweißhaltiger Substanzen, auch wenn diese mit Oxydationsgemischen, wie Schwefelsäure und Braunstein, Chromsäure, Salpetersäure ꝛc. erhitzt werden, ebenso, wenn Zucker mit Kalilauge erhitzt wird. Werden gewisse Säuren, z. B. Weinsäure, Citronensäure ꝛc. mit Natronkalk gelinde erhitzt, so entstehen essigsaure und oxalsaure Salze. Natriummethyl giebt mit Kohlensäure essigsaures Natrium. Vorzugsweise aber ist es die auf trocknem Wege bewirkte Oxydation oder unvollkommene Verbrennung, und namentlich der Proceß der trocknen Destillation, wobei die meisten nichtflüchtigen organischen Stoffe Essigsäure als eines der Zersetzungs- oder Oxydationsprodukte liefern. Der Proceß der trocknen Destillation geschieht im Großen am häufigsten und umfangreichsten zum Zweck der Darstellung von Holzkohle. Wird diese Operation der Holzverkohlung so vorgenommen, daß die aus dem erhitzten Holze entweichenden Dämpfe sich in besonderen Kanälen oder Räumen zu verdichten Gelegenheit finden, so erhält man ein Destillat, welches sich in eine ölige und eine wässrige Flüssigkeit sondert. Die letztere ist der sogenannte **rohe Holzessig**, d. i. Wasser, welches Essigsäure und verschiedene brenzliche Stoffe (Kreosot ꝛc.) aufgelöst enthält. Dieser Holzessig ist gewöhnlich nur Nebenprodukt, zuweilen aber wird absichtlich zu seiner Gewinnung die Verkohlung des Holzes vorgenommen, und alsdann die zweckentsprechendste Einrichtung in Anwendung gebracht. Man benutzt ihn theils in rohem Zustande, theils wird er noch einer besonderen Reinigung unterworfen, bei welcher es auf größere Concentration der Essigsäure und auf Entfernung der brenzlichen Beimengungen ankommt. Die Reinigung des rohen Holzessigs geschieht, indem man denselben zunächst so lange der Destillation unterwirft, als das Destillat frei von färbenden Beimengungen ist. In dem Rückstande bleiben die meisten der brandharzigen Stoffe, das Destillat ist aber bei weitem noch nicht frei von brenzlichen Beimengungen. Um diese zu beseitigen, sättigt man den destillirten Holzessig mit Kalkbrei oder mit kohlensaurem Calcium, dampft die so gewonnene Auflösung des Calciumsalzes ab, erhitzt den Rückstand in einem gußeisernen Kessel bis zur Verflüchtigung oder Verkohlung der brenzlichen Stoffe, löst ihn wieder in Wasser und destillirt das mit der nöthigen Menge Schwefelsäure versetzte Gemisch, bis die wässrige Essigsäure übergegangen ist. Statt mit Kalk sättigt man auch wohl das Rohprodukt mit Soda. Noch vollständiger gelingt die Reinigung durch das von **Mollerat** vorgeschlagene Verfahren, wonach man die Auflösung des zuerst gewonnenen essigsauren Calciums mit Glaubersalzlösung vermischt, das vom entstandenen Gyps durch Filtration getrennte essigsaure Natrium abdampft, bis zur Zerstörung der brenzlichen Stoffe erhitzt, und durch Wiederauflösen und Umkrystallisiren reinigt, worauf es zuletzt mit Schwefelsäure der Destillation unterworfen wird. Das hierbei gewonnene schwefelsaure Natrium kann zur Zersetzung immer neuer Portionen von essigsaurem

Calcium benutzt werden. — Die Darstellung des reinen Essigs aus Holzessig finden wir übrigens nur wenig betrieben, da derselbe aus Alkohol sich weit billiger herstellen läßt, und da der dabei als Nebenprodukt gewonnene Methylalkohol nur wenig Anwendung findet (hauptsächlich nur zur Darstellung einzelner Anilinfarben). In England aber, wo die Spiritussteuer weit höher ist als bei uns, wird die aus Holzessig gewonnene Essigsäure sowie der Methylalkohol weit mehr benutzt. Mehr Anwendung findet der rohe Holzessig, der zum Conserviren von Holz, thierischen Häuten, Fleisch (künstliche Räucherung) ꝛc. benutzt wird.

§. 76. Der gewöhnliche Essig wird aus Branntwein, Wein, Bier, Cider, überhaupt aus den durch alkoholische Gährung gewonnenen weingeistigen Gemischen bereitet. Diese Bereitung beruht auf einer wirklichen Oxydation des Alkohols, und geschieht durch einen Proceß, welcher gewöhnlich den nicht passenden Namen Essiggährung führt. Es ist dies nämlich durchaus kein eigentlicher Gährungsproceß, d. h. ein mit Entwickelung von Gasarten verbundener Akt der Entmischung, sondern ein reiner Oxydationsproceß des Alkohols. Diese Oxydation kann auch ohne alle Mitwirkung anderweitiger organischer Stoffe bewirkt werden, namentlich durch Platinmohr, d. i. metallisches Platin in demjenigen äußerst fein vertheilten Zustande, wie man es u. a. erhält, wenn man die wässrige Lösung von 4 Theilen Platinchlorid, 10 bis 12 Theilen krystallisirten kohlensauren Natriums und 1 Theil Traubenzucker so lange auf 100° erwärmt, bis nach etwa ½ Stunde alles Platin als schwarzer Niederschlag gefällt ist. Derselbe stellt, nachdem er mit Wasser ausgewaschen und getrocknet ist, ein zartes schwarzes Pulver dar, nimmt aber durch starkes Glühen in Folge einer gewissen Zusammensinterung seiner Theile das mehr graue Ansehen des Platinschwammes an, und wird sogar unter dem Polirstahle metallglänzend. Wir erinnern uns aus der unorganischen Chemie, daß das Platin im compacten Zustande als Blech oder Draht, wenn nur seine Oberfläche vollkommen rein ist, noch mehr in der porösen Form als Platinschwamm, die chemische Vereinigung des Wasserstoffs und anderer brennbarer Gase mit dem Sauerstoff veranlaßt. Auch kann es die Oxydation mancher anderer Körper bewirken, z. B. der schwefligen Säure, welche mit sauerstoffhaltiger Luft gemengt in Berührung mit erwärmtem Platinschwamm zu Schwefelsäure wird. Soll das Platin aber die Oxydation des Alkohols veranlassen, so muß es diesem und dem damit in Berührung gebrachten Sauerstoffgase eine noch größere Oberfläche darbieten, es muß sich in dem Zustande der feinen Zertheilung befinden, wie ihn der Platinmohr darstellt. Befeuchtet man an der Luft Platinmohr mit Alkohol, so oxydirt sich dieser unter lebhaftem Funkensprühen und erleidet dabei eine vollständige Verbrennung. Wendet man aber einen wässrigen Weingeist an, so kann die Wärme sich nicht bis zu jener hohen Temperatur steigern: es verbreitet sich zuerst ein aldehydartiger Geruch, und alsbald bemerkt man den reinen Essigsäuregeruch. Durch eine geeignete Vorrichtung lassen sich nach und nach beliebige Mengen von Alkohol auf diesem Wege in Essigsäure umwandeln, ohne daß der Platinmohr seine Wirksamkeit verliert, oder auch nur die

geringste chemische Veränderung mit ihm vorgeht. Wir haben hier ein Beispiel reiner Contactwirkung, und müssen uns, was die Erklärung des Vorganges betrifft, damit begnügen, zu sagen: das Platin hebt an seiner reinen und sehr vergrößerten Oberfläche das Hinderniß auf, welches der Oxydation des Alkohols, wenn dieser nur mit Sauerstoff in Berührung ist, aus bisher noch unbekannten Gründen entgegensteht. Die Thatsache, daß das fein vertheilte Platin große Mengen Sauerstoffgas in seinen Zwischenräumen verdichtet, kann nicht als vollständig genügender Erklärungsgrund für seine Befähigung, die Uebertragung des Sauerstoffs an oxydirbare Körper zu vermitteln, angenommen werden. Die Ansicht, daß etwa ozonisirter Sauerstoff die Essigbildung bewirke, ist durch die Versuche von Ad. Mayer widerlegt, der nach lange andauernder Einleitung von ozonisirter Luft in Alkohol keine Spur von Essigsäure nachweisen konnte. — Als Döbereiner es versuchte, in etwas größerem Maßstabe mit Hülfe eines geeigneten Apparates auf diesem Wege Essig darzustellen, gelangte er zu dem Resultate, daß in einem 12 Cubikfuß Luft enthaltenden Kasten durch 6 Unzen Platinmohr täglich eine 1 Pfund absoluten Alkohol enthaltende Menge Branntwein in Essig umgewandelt werden kann. Zur Fabrikation von Essig im Großen aber eignet sich diese Methode aus praktischen Gründen nicht.

§. 77. Seitdem die Beobachtungen mit dem Platinmohr jeden Zweifel darüber beseitigt haben, daß Essigsäure durch einen bloßen Oxydationsproceß aus dem Alkohol hervorgehen könne, sind auch die Ansichten über den Vorgang bei der gewöhnlichen Essigbildung geläutert worden: auch hier, wo also gegohrene Flüssigkeiten als Material dienen, geschieht ihre Verwandlung in Essig nicht etwa, wie man früher glaubte, durch eine besondere Art der Zersetzung des Alkohols, sondern lediglich indem sich dieser auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffs oxydirt, allerdings unter Mitwirkung (gleich näher zu besprechender) Sauerstoffüberträger. Es handelt sich also bei dieser Essigfabrikation darum, die Flüssigkeitsgemische, welche den Essig liefern sollen, denjenigen Bedingungen auszusetzen, wodurch der in ihnen enthaltene Alkohol jenen Oxydationsproceß am besten erleiden könne. Die Größe des Sauerstoffverbrauchs und das Gewichtsverhältniß der erzeugten Essigsäure zu dem verbrauchten Alkohol ergeben sich aus folgender Berechnung: der Alkohol ist zusammengesetzt nach der Formel $C_2 H_6 O$. Von 2 Atomen Sauerstoff, welche er aufnimmt, verbindet sich zunächst 1 Atom mit 2 Atomen Wasserstoff zu Wasser, welches ausgeschieden wird, indem die Verbindung $C_2 H_4 O$ übrig bleibt, also ein Alkohol minus 1 Mol. Wasserstoff, alkohol dehydrogenisatus oder abgekürzt Aldehyd (s. weiter unten). Das andere Atom Sauerstoff, welches zum Aldehyd hinzutritt, verwandelt dieses in Essigsäure: $C_2 H_4 O + O = C_2 H_4 O_2$. Ob aber in der That der Essigbildung immer die des Aldehyds vorausgeht, ist noch nicht mit Gewißheit festgestellt; soviel aber steht fest, daß sich stets Aldehyd erzeugt, wenn unter den sonst zur Essigsäurebildung erforderlichen Bedingungen eine nicht hinreichende Menge von Sauerstoff zugegen ist. Aus der Theorie der Umbildung des Alkohols in Essigsäure geht zugleich das

Gewichtsverhältniß hervor, in welchem die Menge der erzeugten Essigsäure zu dem Quantum des verbrauchten Alkohols steht: sie werden sich zu einander verhalten wie die Molekulargewichte der beiden Stoffe, d. i. wie 46 : 60; 100 Theile Alkohol liefern also 130,4 Theile Essigsäure.

Die Erfahrung hat seit den ältesten Zeiten gelehrt, daß alle durch den alkoholischen Gährungsproceß hervorgebrachte Flüssigkeiten, also z. B. die gewöhnlichen gegohrenen Getränke, als Wein, Bier, Meth, Cider ꝛc. unter gewissen Umständen fähig und geneigt sind, sich in Essig umzuwandeln. Es genügt, diese Flüssigkeiten in einem dem Zutritt der Luft zugänglichen Gefäße sich selbst zu überlassen; und der Proceß wird durch Wärme wesentlich begünstigt. Je nach dem Alkoholgehalte der Flüssigkeit kann auch der Essigsäuregehalt ein größerer werden, und der Essig wird zugleich, je nach der Beschaffenheit der übrigen Stoffe, welche den Alkohol begleiten, durch eigenthümlichen Geschmack, Farbe, verschiedenen Grad der Haltbarkeit ꝛc. sich auszeichnen. Wendet man statt der durch die Gährung unmittelbar gewonnenen Flüssigkeiten schwachen Branntwein oder überhaupt künstliche Gemische von Alkohol und Wasser an, so ist der aus diesen letzteren Materialien bereitete Essig frei von jenen Beimischungen, welche den Wein-, Bier- u. s. w. Essig auszeichnen. Der Branntwein verlangt, um sich in Essig umwandeln zu können, theils eine solche Verdünnung mit Wasser, daß sein Alkoholgehalt bis zu demjenigen der gegohrenen Getränke erniedrigt ist, theils die Beimischung gewisser stickstoffhaltiger Körper, welche als Essigfermente wirken; denn wenn auch der Alkohol durch Platinmohr oxydirt werden kann, so ist doch, nach allen bisher angestellten Versuchen, für die Essigbildung auf dem gewöhnlichen Wege die Gegenwart eines Gährungspilzes (Mycoderma aceti) durchaus nothwendig. Diese kleinen den Bacterien angehörenden Organismen scheinen durch ihren Lebensproceß die Sauerstoffübertragung zu vermitteln. Da sie aber zu ihrer Ernährung einer gewissen Menge stickstoffhaltiger Substanzen bedürfen, so ist ihre Entwickelung von dem Vorhandensein derartiger Stoffe abhängig. In dem Wein, Bier ꝛc. sind Stoffe vorhanden, welche wahrscheinlich von zersetztem Kleber herrühren, und welche durch Berührung mit der Luft eine solche Zersetzung erleiden, daß die dabei auftretenden Produkte zur Ernährung des Fermentorganismus dienen können. Die Wirksamkeit dieses Fermentes erhöht sich noch, wenn schon etwas Essigsäure vorhanden ist. Auch kann der Essigbildungsproceß so geleitet werden, daß der Alkohol gleich bei seiner Entstehung der Oxydation unterliegt, so daß also auch aus Most, Bierwürze und allerlei zuckerhaltigen Pflanzensäften und ähnlichen Gemischen Essig gewonnen werden kann, ohne daß dieselben zuvor einer alkoholischen Gährung unterworfen wurden; es müssen nur die Bedingungen zu der letzteren gleichzeitig mit den Bedingungen der Essiggährung vorhanden sein.

So lange man das Wesen des Essigbildungsprocesses noch nicht kannte, indem man ihn weniger für einen Oxydationsvorgang als vielmehr für eine Art wirklicher Gährung oder Selbstentmischung des Alkohols hielt, war man auch nicht darauf bedacht, die zu einer raschen Oxydation erforderlichen Bedingungen, namentlich eine recht innige Be-

rührung der atmosphärischen Luft mit der Flüssigkeit, herzustellen. Das zum Theil noch jetzt übliche ältere Verfahren der Essigfabrikation bestand darin, daß man Wein, Bier oder ähnliche Flüssigkeiten auf eine größere Anzahl Fässer vertheilte, welche zu $^2/_3$ gefüllt, reihenweise neben- und terrassenförmig übereinander in einem auf 20 bis 25° R. geheizten Raume auf geeigneten Stellagen lagerten, indem das Spundloch geöffnet blieb, und der vordere Boden des Fasses oben noch mit einer besondern Oeffnung versehen war, welche den Zutritt der Luft zu der Oberfläche der Flüssigkeit im Fasse begünstigte. Beim Beginn der Operation wurden die Fässer zu $^1/_3$ mit gutem Essig gefüllt und dann nach und nach portionsweise die alkoholische Flüssigkeit zugegossen, bis das Niveau etwas unterhalb des Loches in dem vorderen Boden des Fasses gestiegen war. Von Zeit zu Zeit, jedesmal nämlich wenn man sich überzeugte, daß die Essigbildung in einem Fasse vollendet sei, wurde das Faß so weit entleert, daß noch $^1/_3$ seines Inhaltes zurückblieb, neue Mischung zugegossen und in dieser Weise längere Zeit fortgefahren, bis einmal eine gründliche Reinigung der Fässer nothwendig erschien. Dieses Verfahren erfordert im Verhältniß zu der Quantität Essig, welche es liefert, eine große Räumlichkeit, viel Fässer, Zeit, Arbeit und Heizmaterial. Die speciellere Art der Ausführung war in jeder Fabrik eine besondere und wurde nicht selten als Geheimniß behandelt. Häufig schlug der ganze Proceß um in eine andere Art der Zersetzung der dabei betheiligten Substanzen. Eine derartige Zersetzung kann leicht eintreten, wenn es dem Fermente an Alkoholnahrung fehlt; in diesem Falle zersetzt das Ferment den Essig in Kohlensäure und Wasser.

Die neuere oder Schnell-Essigfabrikation ist auf einer wichtigen Einsicht in die chemische Natur des Processes der Umwandlung von Alkohol in Essigsäure begründet. Ihre Resultate sind so ausgezeichnet, daß das ältere Verfahren unter den meisten Verhältnissen nicht mehr mit ihr concurriren kann. In ähnlicher Weise wie man bei der Gradirung der Salzsoole der Bedingung eines raschen Verdunstungsprocesses an der freien Luft durch vielfache Zertheilung der zu verdampfenden Soole entspricht, indem man sie durch Dornenwände herabtröpfeln läßt; so wird bei der Schnell-Essigfabrikation der Oxydationsproceß beschleunigt durch Vertheilung der alkoholhaltigen Flüssigkeit über eine möglichst große der Luft dargebotene Oberfläche. Zugleich unterstützt die durch die Oxydation hervorgebrachte Wärme den fortgesetzten Oxydationsproceß und erzeugt einen Luftwechsel an der befeuchteten Oberfläche, wodurch dieser beständig neuer Sauerstoff zugeführt wird. Es dienen dazu besondere Fässer, welche Essigbildner heißen. Sie sind 2,5 bis 3 Meter hoch und erweitern sich von unten nach oben ein wenig, indem sie unten 110 und oben 125 Centimeter weit sind. 45 Centim. über dem unteren Boden des Fasses ist ein Siebboden oder Lattenrost eingelegt. Auf denselben kommen Hobelspäne von Buchenholz zu liegen, mit welchen der ganze Raum bis 30 Cm. unter dem obern Rande des Fasses ausgefüllt wird. Die Späne sind vor dem Einlegen in das Faß, ebenso wie auch das Faß selbst und überhaupt alle Holztheile in demselben, gut ausgelaugt

und getrocknet. Ihre Länge, Kräuselung und sonstige Beschaffenheit und die Art wie sie in das Faß eingelegt und mäßig zusammengedrückt sind, müssen darauf berechnet sein, daß sowohl eine von oben auf dieselben gegossene Flüssigkeit möglichst vielfach, gleichförmig und regelmäßig vertheilt herabtröpfle, als auch der von unten nach oben in die Höhe steigenden Luft eine ähnliche allseitig gleichförmige Vertheilung gestattet sei, ohne ihr irgendwo zu sehr den Weg zu versperren. Oberhalb der Späne, in 45 Cm. Entfernung vom obern Rande des Fasses, kommt ein zweiter Siebboden und zwar möglichst horizontal zu liegen. Derselbe ist mit vielen kleinen Löchern, von der Weite etwa eines starken Strohhalmes und in Entfernungen von 2,5 Cm., außerdem aber mit 4 im Viereck gestellten, von der Peripherie und dem Mittelpunkte gleich weit abstehenden kreisrunden Oeffnungen von 3 Cm. im Durchmesser versehen. In diese weiteren Oeffnungen werden Glasröhren eingefügt, welche, wenn der Siebboden eingelegt ist, nicht ganz bis zum oberen Rande des Fasses emporragen. In die kleineren Löcher werden Bindfäden oder Getreideähren eingesteckt, so daß sie dadurch nicht ganz verschlossen sind, sondern einer auf den Siebboden gebrachten Flüssigkeit gestatten, regelmäßig durchzusickern. Der so vorgerichtete Siebboden erfüllt den Zweck, eine gleichmäßige Vertheilung der innerhalb des Fasses in Essig umzuwandelnden alkoholischen Flüssigkeit über die Oberfläche der Späne zu bewirken. Durch die Glasröhren kann die Luft aus dem Fasse von unten nach oben entweichen. Um das Eintreten der äußern Luft in das Faß zu reguliren, sind in der Wandung des Fasses unmittelbar über dem untern Siebboden, auf welchem die Späne aufliegen, symmetrisch vertheilt 8 bis 10 weitere Oeffnungen in etwas schräg abwärts nach innen gekehrter Richtung eingebohrt. Durch eine Oeffnung unterhalb des untern Siebbodens ist ein heberförmig gekrümmtes Glasrohr eingesetzt, welches mit seiner innern Mündung bis auf den Boden des Fasses reicht, während die äußere ungefähr in dem Niveau der Einfügungsstelle sich befindet. Durch dieses Rohr fließt der in dem untersten Raume des Fasses sich ansammelnde Essig in untergestellte Gefäße ab. Endlich ist noch in $^2/_3$ der Höhe des Fasses eine Oeffnung angebracht, durch welche ein Thermometer eingesteckt wird, dessen Scala aus dem Fasse hervorragt, damit man die Temperatur im Innern des Fasses fortdauernd beobachten und danach den ganzen Proceß reguliren kann. Oben ist das Faß mit einem hölzernen Deckel bedeckt. Die Zahl der Essigbildner, welche zu einem fabrikmäßigen Betriebe gehören, ist mindestens 3, damit das wiederholte Gradiren einer Essigmischung nicht auf einem und demselben Fasse zu geschehen braucht. Verlangt der Umfang der Fabrik eine größere Zahl von Fässern, so werden diese wo möglich in einem und demselben Locale aufgestellt. Letzteres muß während des Betriebes fortdauernd auf 20 bis 22° C. geheizt sein, und dabei einen Luftwechsel zulassen, welcher dem Bedürfniß an Sauerstoff bei der Essigbildung entspricht. Der Sauerstoffverbrauch ist sehr bedeutend, und durch Rechnung kann man leicht finden, wie viel Luft durch den Essigbildner gehen muß, um eine bestimmte Menge Alkohol in Essig zu verwandeln, wobei zu

beachten ist, daß eine Luft schon bemerklich nachläßt zu wirken, wenn $^1/_4$ ihres Sauerstoffs verzehrt ist. Da es sich als vortheilhaft herausgestellt hat, wenn man nicht reinen Spiritus anwendet, sondern demselben schon fertig gebildeten Essig zusetzt, so stellt man die auf die Fässer zu gießende Flüssigkeit, das sogenannte Essiggut, in der Weise her, daß man einen 6 bis 7 Proc. enthaltenden schwachen Weingeist mit dem Viertel oder der Hälfte seines Volumens Essig vermischt. Will man stärkeren Essig darstellen, so ist es rathsam, nicht gleich stärkeren Alkohol zu nehmen, sondern erst nachdem die Flüssigkeit ein- oder zweimal durch die Fässer gelaufen ist, mehr Alkohol zuzusetzen. Das so zubereitete Essiggut gießt man nun auf den oberen Siebboden des Fasses, nachdem man die Flüssigkeit auf 50 bis 52° C., den Raum aber auf 38° erwärmt hat; ist aber die Essigbildung einmal im Gange, so erhält man den Raum auf der erst angegebenen Temperatur von 20—22° C., das Essiggut auf 26 bis 27° C. Das Aufgießen der Flüssigkeit geschieht nicht auf einmal, sondern nach und nach in getheilten Portionen, zu welchem Zwecke man sich mit Vortheil des sogenannten Schaukeltroges bedient. Indem die weingeistige Flüssigkeit nun durch die kleinen Löcher des oberen Siebbodens sich über die Späne vertheilt und von deren Oberfläche langsam herabfließt, kommt sie mit der Luft in dem Fasse so vielseitig in Berührung, daß unter den zugleich obwaltenden übrigen Bedingungen der Sauerstoff der Luft verzehrt und ein Theil des Alkohols in Essigsäure verwandelt wird. Durch diese Oxydation erhöht sich die Temperatur um eine gewisse Anzahl Grade, wodurch die von dem Fasse eingeschlossene Luft ausgedehnt und veranlaßt wird, aufwärts zu steigen, wie in einem Schornstein: durch die Oeffnungen oberhalb des unteren Siebbodens strömt frische Luft nach, während die verbrauchte Luft aus den in dem obern Siebboden befestigten Glasröhren entweicht. Bleibt die Temperatur der aufgegossenen Flüssigkeit sowie diejenige der Luft in dem Locale constant, und vertheilt sich die Flüssigkeit fortdauernd regelmäßig über die Späne, so dient die erhöhte Temperatur im Innern des Fasses als ein ziemlich zuverlässiger Maßstab für die regelmäßig fortgesetzte Essigbildung. — Nach einem einmaligen Durchlaufen durch die Späne zeigt sich erst ein Theil des Alkohols in Essigsäure verwandelt; dieser noch nicht fertige Essig wird daher auf ein zweites Faß und nachdem er dieses passirt, noch auf ein drittes gegossen. Der Essigsäuregehalt hat sich dann meistens bis zu dem erwarteten Maximum erhöht. Gewöhnlich bleibt noch ein kleiner Antheil Alkohol, bei gutem Betriebe jedoch selten mehr wie $^1/_4$ darin. Man will beobachtet haben, daß ein solcher Essig sich besser hält, und daß beim Lagern der Säuregehalt auf Kosten jener geringen Alkoholmenge nach und nach entsprechend erhöht wird.

Die Prüfung des Essigs bezieht sich theils auf die darin enthaltene Menge von Essigsäure, welche seinen Werth hauptsächlich bedingt, theils auf die Gegenwart oder Abwesenheit gewisser Nebenbestandtheile. Von einem rationellen Betriebe der Fabrikation kann gar keine Rede sein, wenn nicht fortwährend die genaueste Controle über die jedesmalige

und allmälige Vermehrung des Essigsäuregehaltes während des ganzen Processes ausgeübt wird. In dem fertigen Essig muß dieser Säuregehalt in einem bestimmten Verhältniß zu dem verbrauchten Alkohol stehen. Verluste sind nicht zu vermeiden: denn abgesehen von dem der Oxydation entzogenen Antheile des Alkohols findet stets eine nicht ganz unbeträchtliche Verdunstung sowohl von Alkohol als von Essigsäure statt, welche letztere sich schon durch den starken Essiggeruch in dem Locale und durch die chemische Einwirkung dieser Essigdämpfe auf die Wände des Locals und auf alle metallenen Oberflächen, mit welchen die Luft der Essigstube in Berührung kommt, zu erkennen giebt. Bleibt der Oxydationsproceß auf der Aldehydbildung stehen, so wird der Verlust noch bedeutender, da das Aldehyd ein sehr flüchtiger Körper ist. Von verschiedenen Seiten wird allerdings behauptet, daß bei dieser Art der Essigbildung nie ein Geruch nach Aldehyd sich zeigen soll. Die Größe des Verlustes beträgt in den besten Fabriken mindestens 6 Procent, gewöhnlich noch mehr. Die Controle wird natürlich erschwert, oder verliert wenigstens an Werth, wenn man gegohrene Flüssigkeiten verarbeitet, deren Alkoholgehalt nicht genau bekannt ist, sondern nur annähernd geschätzt wird. — Durch den Geschmack kann man allerdings einen stärkeren Essig von einem schwächeren ungefähr unterscheiden; es bleibt dies aber auch bei der größten Uebung immer nur eine ungenaue Schätzung. Von allen zur Prüfung des Säuregehaltes versuchten Hülfsmitteln sind nur diejenigen brauchbar, welche sich darauf gründen, daß man die Menge eines basischen Körpers, am besten eines Alkali's, bestimmt, welche nöthig ist, um ein bestimmtes Quantum des zu prüfenden Essigs zu neutralisiren. Nach diesem Princip ist u. a. das von Otto angegebene Acetometer construirt. Dasselbe besteht aus einem an dem einen Ende zugeschmolzenen Glasrohr von 13 Millimeter Weite und 30 Centimeter Länge. Es ist in der Art graduirt, daß der Raum von dem zugeschmolzenen Ende bis zum ersten Theilstrich 1 Gramm destillirtes Wasser faßt; der Zwischenraum vom ersten bis zum zweiten Theilstrich faßt 10 Gramm Wasser von 13° R. Vom zweiten Theilstriche nach oberhalb ist eine größere Anzahl Grade mit 1, 2, 3 u. s. f. angegeben, deren jeder einen Gehalt von 2,08 Gramm Wasser, entsprechend 2,07 Gramm einer Ammoniakflüssigkeit von 1,369 Procent Ammoniak, anzeigt. Diese Menge eines so verdünnten Ammoniaks ist aber gerade erforderlich, um 0,1 Gramm Essigsäure zu neutralisiren. Gießt man nun bis zum ersten Theilstrich Lakmustinktur (bereitet aus 1 Theil Lakmus und 16 Th. Wasser), darauf bis zum zweiten Theilstrich von dem zu prüfenden Essig, welcher mit der Lakmustinktur gemengt diese stark röthet, und endlich zu diesem Gemisch von der ihrem Ammoniakgehalte nach genau normirten (1,369 Proc. Ammoniak enthaltenden) Flüssigkeit gerade so viel bis die rothe Farbe der Lakmustinktur nach dem Umschütteln sich gerade wieder in Blau umändert, d. h. bis die Essigsäure neutralisirt ist; so zeigt die Menge der verbrauchten Ammoniakflüssigkeit den Gehalt des Essigs an Essigsäure an: die Anzahl Grade an dem Glasrohr, bis zu welchen das Gemisch reicht, entsprechen eben-

soviel Decigrammen Essigsäure, oder jeder Grad einem Procent Essigsäure in dem geprüften Essig. Ist jeder Grad noch in kleinere Theile getheilt, so bezeichnet jeder derselben noch Theile ($^1/_2$, $^1/_4$ ꝛc.) von Procenten. Die normale Ammoniakflüssigkeit läßt sich leicht herstellen, indem man ein abgewogenes Quantum wässerigen Ammoniaks, von einem durch das specifische Gewicht leicht zu ermittelnden bestimmten Ammoniakgehalte, mit einer entsprechenden Menge von Wasser verdünnt. Das officinelle wässerige Ammoniak z. B. hat ein specifisches Gewicht von 0,9593, entsprechend 10 Proc. wasserfreiem Ammoniak. 100 Gewichtstheile dieses Ammoniaks würden mit 630 Gewichtstheilen Wasser verdünnt die gewünschte Normalflüssigkeit von 1,369 Proc. Ammoniakgehalt geben. — Der Essigsäuregehalt der im Handel vorkommenden Essigsorten ist sehr verschieden: beim gewöhnlichen Branntweinessig, welcher unter dem Namen „Weinessig" verkauft wird, beträgt er 4 bis 6 Procent, bei dem starken französischen Weinessig 8 Procent, bei dem Obst- und Biereſſig ungefähr $3^1/_2$ Procent. — Da der Essig nicht nur aus reinem Wasser und Essigsäure besteht, sondern je nach Beschaffenheit der weingeistigen Flüssigkeit anderweitige Bestandtheile enthält, welche durch besondere Zusätze noch vermehrt werden können, auch durch ein fehlerhaftes Verfahren bei der Fabrikation und Aufbewahrung fremde Stoffe hineinkommen können, so muß bei der Prüfung auf solche Nebenbestandtheile um so mehr Rücksicht genommen werden, als durch sie der Werth des Essigs erhöht oder vermindert, derselbe auch geradezu der Gesundheit nachtheilig werden kann. Von den Nebenbestandtheilen der Materialien gehen einige, z. B. der Weinstein des Weines, das Dextrin des Bieres, Farbstoffe ꝛc. unverändert in den Essig über, andere nehmen zugleich mit dem Alkohol an der Oxydation Theil, so daß sie in veränderter Form sich wiederfinden und daher der Wahrnehmung durch den Geruch und Geschmack entgehen können, während sie vorher deutlich hervortraten, z. B. das sogenannte „Fuselöl" des Branntweins, die aromatischen Bestandtheile des Weins, das Hopfenbitter des Bieres. Letzteres verliert oder wenigstens vermindert sich in einem auffallenden Grade selbst bei dem bitterſten Biere, und verhindert daher nicht die Verarbeitung des letzteren zu Essig. Durch fehlerhafte Fabrikation kann eine Verunreinigung des Essigs mit schleimigen und das klare Ansehen desselben beeinträchtigenden Stoffen herbeigeführt werden, unter welchen sich nicht selten pflanzliche und thierische Organismen (Pilze, Essigaale) befinden. In dem Maße wie mit der Entstehung solcher Nebenprodukte der Säuregehalt sich vermindert, da dieselben zum Theil auf Kosten der Essigsäure entstanden, hat man auch eine fernere fortgesetzte fehlerhafte Veränderung des fertigen Essigs bei seiner Aufbewahrung zu fürchten, und muß daher darauf bedacht sein, ihn vor allen Dingen zu klären und zu reinigen, wobei nicht selten ein Zusatz von Alkohol sich sehr vortheilhaft erweist. Ihn mit diesem Zusatz von neuem durch die Späne laufen zu lassen, ist sehr bedenklich, da man sich dadurch den ganzen Betrieb auf einem solchen Fasse verderben kann. Sollten die Fässer schon inficirt sein, so hat man die Späne herauszunehmen, auszubrühen und wieder zu trocknen. Ebenso müssen

und allmälige Vermehrung des Essigsäuregehaltes während des ganzen Processes ausgeübt wird. In dem fertigen Essig muß dieser Säuregehalt in einem bestimmten Verhältniß zu dem verbrauchten Alkohol stehen. Verluste sind nicht zu vermeiden: denn abgesehen von dem der Oxydation entzogenen Antheile des Alkohols findet stets eine nicht ganz unbeträchtliche Verdunstung sowohl von Alkohol als von Essigsäure statt, welche letztere sich schon durch den starken Essiggeruch in dem Locale und durch die chemische Einwirkung dieser Essigdämpfe auf die Wände des Locals und auf alle metallenen Oberflächen, mit welchen die Luft der Essigstube in Berührung kommt, zu erkennen giebt. Bleibt der Oxydationsproceß auf der Aldehydbildung stehen, so wird der Verlust noch bedeutender, da das Aldehyd ein sehr flüchtiger Körper ist. Von verschiedenen Seiten wird allerdings behauptet, daß bei dieser Art der Essigbildung nie ein Geruch nach Aldehyd sich zeigen soll. Die Größe des Verlustes beträgt in den besten Fabriken mindestens 6 Procent, gewöhnlich noch mehr. Die Controle wird natürlich erschwert, oder verliert wenigstens an Werth, wenn man gegohrene Flüssigkeiten verarbeitet, deren Alkoholgehalt nicht genau bekannt ist, sondern nur annähernd geschätzt wird. — Durch den Geschmack kann man allerdings einen stärkeren Essig von einem schwächeren ungefähr unterscheiden; es bleibt dies aber auch bei der größten Uebung immer nur eine ungenaue Schätzung. Von allen zur Prüfung des Säuregehaltes versuchten Hülfsmitteln sind nur diejenigen brauchbar, welche sich darauf gründen, daß man die Menge eines basischen Körpers, am besten eines Alkali's, bestimmt, welche nöthig ist, um ein bestimmtes Quantum des zu prüfenden Essigs zu neutralisiren. Nach diesem Princip ist u. a. das von Otto angegebene Acetometer construirt. Dasselbe besteht aus einem an dem einen Ende zugeschmolzenen Glasrohr von 13 Millimeter Weite und 30 Centimeter Länge. Es ist in der Art graduirt, daß der Raum von dem zugeschmolzenen Ende bis zum ersten Theilstrich 1 Gramm destillirtes Wasser faßt; der Zwischenraum vom ersten bis zum zweiten Theilstrich faßt 10 Gramm Wasser von 13° R. Vom zweiten Theilstriche nach oberhalb ist eine größere Anzahl Grade mit 1, 2, 3 u. s. f. angegeben, deren jeder einen Gehalt von 2,08 Gramm Wasser, entsprechend 2,07 Gramm einer Ammoniakflüssigkeit von 1,369 Procent Ammoniak, anzeigt. Diese Menge eines so verdünnten Ammoniaks ist aber gerade erforderlich, um 0,1 Gramm Essigsäure zu neutralisiren. Gießt man nun bis zum ersten Theilstrich Lakmustinktur (bereitet aus 1 Theil Lakmus und 16 Th. Wasser), darauf bis zum zweiten Theilstrich von dem zu prüfenden Essig, welcher mit der Lakmustinktur gemengt diese stark röthet, und endlich zu diesem Gemisch von der ihrem Ammoniakgehalte nach genau normirten (1,369 Proc. Ammoniak enthaltenden) Flüssigkeit gerade so viel bis die rothe Farbe der Lakmustinktur nach dem Umschütteln sich gerade wieder in Blau umändert, d. h. bis die Essigsäure neutralisirt ist; so zeigt die Menge der verbrauchten Ammoniakflüssigkeit den Gehalt des Essigs an Essigsäure an: die Anzahl Grade an dem Glasrohr, bis zu welchen das Gemisch reicht, entsprechen eben-

soviel Decigrammen Essigsäure, oder jeder Grad einem Procent Essigsäure in dem geprüften Essig. Ist jeder Grad noch in kleinere Theile getheilt, so bezeichnet jeder derselben noch Theile ($^1/_2$, $^1/_4$ 2c.) von Procenten. Die normale Ammoniakflüssigkeit läßt sich leicht herstellen, indem man ein abgewogenes Quantum wässerigen Ammoniaks, von einem durch das specifische Gewicht leicht zu ermittelnden bestimmten Ammoniakgehalte, mit einer entsprechenden Menge von Wasser verdünnt. Das officinelle wässerige Ammoniak z. B. hat ein specifisches Gewicht von 0,9593, entsprechend 10 Proc. wasserfreiem Ammoniak. 100 Gewichtstheile dieses Ammoniaks würden mit 630 Gewichtstheilen Wasser verdünnt die gewünschte Normalflüssigkeit von 1,369 Proc. Ammoniakgehalt geben. — Der Essigsäuregehalt der im Handel vorkommenden Essigsorten ist sehr verschieden: beim gewöhnlichen Branntweinessig, welcher unter dem Namen „Weinessig" verkauft wird, beträgt er 4 bis 6 Procent, bei dem starken französischen Weinessig 8 Procent, bei dem Obst- und Biereſſig ungefähr $3^1/_2$ Procent. — Da der Essig nicht nur aus reinem Wasser und Essigsäure besteht, sondern je nach Beschaffenheit der weingeistigen Flüssigkeit anderweitige Bestandtheile enthält, welche durch besondere Zusätze noch vermehrt werden können, auch durch ein fehlerhaftes Verfahren bei der Fabrikation und Aufbewahrung fremde Stoffe hineinkommen können, so muß bei der Prüfung auf solche Nebenbestandtheile um so mehr Rücksicht genommen werden, als durch sie der Werth des Essigs erhöht oder vermindert, derselbe auch geradezu der Gesundheit nachtheilig werden kann. Von den Nebenbestandtheilen der Materialien gehen einige, z. B. der Weinstein des Weines, das Dextrin des Bieres, Farbstoffe 2c. unverändert in den Essig über, andere nehmen zugleich mit dem Alkohol an der Oxydation Theil, so daß sie in veränderter Form sich wiederfinden und daher der Wahrnehmung durch den Geruch und Geschmack entgehen können, während sie vorher deutlich hervortraten, z. B. das sogenannte „Fuselöl" des Branntweins, die aromatischen Bestandtheile des Weins, das Hopfenbitter des Bieres. Letzteres verliert oder wenigstens vermindert sich in einem auffallenden Grade selbst bei dem bitterſten Biere, und verhindert daher nicht die Verarbeitung des letzteren zu Essig. Durch fehlerhafte Fabrikation kann eine Verunreinigung des Essigs mit schleimigen und das klare Ansehen desselben beeinträchtigenden Stoffen herbeigeführt werden, unter welchen sich nicht selten pflanzliche und thierische Organismen (Pilze, Essigaale) befinden. In dem Maße wie mit der Entstehung solcher Nebenprodukte der Säuregehalt sich vermindert, da dieselben zum Theil auf Kosten der Essigsäure entstanden, hat man auch eine fernere fortgesetzte fehlerhafte Veränderung des fertigen Essigs bei seiner Aufbewahrung zu fürchten, und muß daher darauf bedacht sein, ihn vor allen Dingen zu klären und zu reinigen, wobei nicht selten ein Zusatz von Alkohol sich sehr vortheilhaft erweist. Ihn mit diesem Zusatz von neuem durch die Späne laufen zu lassen, ist sehr bedenklich, da man sich dadurch den ganzen Betrieb auf einem solchen Fasse verderben kann. Sollten die Fässer schon inficirt sein, so hat man die Späne herauszunehmen, auszubrühen und wieder zu trocknen. Ebenso müssen

die Fässer selbst gründlich gereinigt werden. — Die Wohlfeilheit der Schwefelsäure und der intensiv saure Geschmack, welchen sie selbst bei großer Verdünnung besitzt, hat öfter Veranlassung gegeben, sie als Verfälschungsmittel des Essigs zu benützen. Man erkennt diese einfach dadurch, daß eine Probe solchen Essigs, mit einer geringen Menge Zucker vermischt, beim Abdampfen sich schwärzt, indem die Schwefelsäure in der Wärme und bei einer größeren Concentration den Zucker in schwarzbraune humusartige Verbindungen umwandelt und dann verkohlt. — Waren die Späne und die Wandungen der Essigfässer vor dem Gebrauche nicht gehörig ausgelaugt, so gehen die extractiven Bestandtheile des Holzes, besonders Gerbstoff, eine Zeit lang in den Essig über, und geben Veranlassung, daß die geringste Spur von Eisensalzen, welche beim Gebrauche des Essigs hinzukommen, eine dunkle Färbung hervorbringt. Hat umgekehrt der Essig bei seiner Bereitung und Aufbewahrung Gelegenheit gehabt, mit Eisen in Berührung zu kommen, so nimmt er davon einen tintenartigen Geschmack an, und es verräth sich die Gegenwart des Eisens bei jedem Verbrauche desselben, wenn gerbstoffhaltige Verbindungen zugegen sind. — Endlich verdient eine ganz besondere Berücksichtigung bei der Prüfung des Essigs das etwaige Vorhandensein giftiger Metallsalze, mit welchen er sich verunreinigt, wenn man nicht die Berührung desselben mit Blei, Kupfer, Zink, Messing ꝛc. auf das Sorgfältigste fern hielt. Es sind also z. B. Metallröhren u. dgl. durchaus zu vermeiden.

Die Essigfabrikation wird gewöhnlich zu den landwirthschaftlich-technischen Gewerben gerechnet. Sie verdient jedoch diese Bezeichnung in nur sehr beschränktem Grade. Bis jetzt wenigstens ist sie meistens noch Gegenstand der städtischen Industrie, und man kann in keiner Weise von ihr rühmen, daß sie mit dem eigentlichen landwirthschaftlichen Betriebe in organischem Zusammenhange stände, wie etwa die Branntweinbrennerei oder die Zuckerfabrikation. Nur unter gewissen besonders günstigen oder vorübergehenden Bedingungen wird sie ebenso wie manche andere städtische Gewerbe auf dem Lande mit Vortheil betrieben werden können. Sollte sie sich an eine Branntweinbrennerei oder Bierbrauerei anschließen, so müßte dafür Sorge getragen werden, daß das Essiglocal möglichst entfernt von den Brenn- und Brauräumen gehalten werde, damit die mit Essigdämpfen geschwängerte Luft aus jenem Locale nicht nach den andern Räumen gelange und hier Essigferment erzeuge. — Wenn der Markt für den fertigen Essig von dem Fabrikationsorte entfernt liegt, so trägt es zur Verminderung der Transportkosten wesentlich bei, einen sehr starken Essig oder sogenannten „Essigsprit" darzustellen, bei welchem der Säuregehalt bis gegen 10 Procent steigt. Derselbe würde nur mit seinem gleichen Gewicht Wasser vermischt zu werden brauchen, um einen Essig von der Stärke des gewöhnlichen Weinessigs darzustellen. Man pflegt, um Essigsprit zu erhalten, nicht gleich von vornherein eine entsprechend alkoholhaltige Flüssigkeit zu verwenden, sondern es wird dem vom Fasse abgelaufenen schwächern Essig jedesmal, ehe er auf ein folgendes Faß gegossen wird, so viel Weingeist zugesetzt, als zunächst fähig ist in Essigsäure überzugehen.

§. 78. **Eigenschaften der Essigsäure.** Die concentrirteste Säure oder der sogenannte **Eisessig** erstarrt bei + 16° C. zu einer farblosen Krystallmasse, welche bei + 17° wieder schmilzt. Im flüssigen Zustande ist die Essigsäure farblos, hat ein spec. Gew. von 1,056 (bei 15,5° C.), siedet bei 117,3°, riecht schon bei gewöhnlicher Temperatur stechend sauer, reizt die Haut sehr stark und wirkt auf die inneren Theile des thierischen Organismus höchst ätzend, und also giftig; trocknes Lakmuspapier wird von der concentrirtesten Essigsäure nicht geröthet, mit Wasser vermischt reagirt sie aber sehr stark sauer. — Aus der Luft zieht die Essigsäure Wasser an, und giebt auch auf andere Weise eine gewisse (vielleicht mehr mechanische als chemische) Anziehung zum Wasser zu erkennen, namentlich durch die Volumsverminderung, welche bei der Vermischung von Wasser mit Essigsäure erfolgt: das größte spec. Gew., nämlich 1,0735, hat das Gemisch von ungefähr 80 Proc. Säuregehalt, die concentrirteste Säure hat dasselbe spec. Gew. wie das 54procentige Gemisch; es kann daher das Aräometer keine Auskunft geben über die Concentration einer wässrigen Essigsäure. Der Kochpunkt erniedrigt sich mit Zunahme des Wassergehaltes, differirt aber bei dem gewöhnlichen Essig so wenig von demjenigen des Wassers, daß auch hierauf kein Hülfsmittel zur Acetometrie begründet werden kann. — Ein geringer Wassergehalt schon verhindert das Erstarren des Eisessigs; läßt man daher Essig unter 0° erkalten, so gefriert das Wasser und es bleibt eine Flüssigkeit von viel größerem Essigsäuregehalte übrig. Dieses Verhalten läßt sich benutzen, den Essigsprit oder eine noch stärkere Säure herzustellen. Der ungefroren bleibende Rückstand erstarrt selbst bei — 30° noch nicht. — Sofern die Essigsäure als Lösungsmittel für andere organische Stoffe dient, und darauf u. a. ihre Anwendung bei mikroskopischen Untersuchungen pflanzlicher und thierischer Organtheile begründet ist, wird später noch öfter von ihr die Rede sein.

Von den **Zersetzungen**, welche die Essigsäure unter verschiedenen Einwirkungen erleidet, bemerken wir nur folgende: wird sie dampfförmig durch ein mit Kohle gefülltes schwach glühendes Rohr hindurch getrieben, so zerfällt sie in ein brennbares (Grubengas enthaltendes) Gasgemenge, Wasser und Aceton, bei stärkerer Hitze entstehen nur brennbare Gase. Die Dämpfe der Essigsäure brennen an der Luft mit matter blauer Flamme. — Chlor wirkt substituirend auf die Essigsäure; trocknes Chlorgas verwandelt die concentrirte Essigsäure, namentlich bei Gegenwart von Jod, im diffusen Tageslicht in **Monochloressigsäure**, $C_2 H_3 Cl O_2$, rhombische, bei 62° schmelzende und bei 187° siedende Tafeln oder Prismen, bei weiterer Einwirkung von Chlor bildet sich **Dichloressigsäure**, $C_2 H_2 Cl_2 O_2$; wirkt dagegen das Chlor im directen Sonnenlicht auf Essigsäure, so entsteht die **Trichloressigsäure**, $C_2 H Cl_3 O_2$, farblose rhomboëdrische, an der Luft zerfließliche Krystalle, die bei 64° schmelzen. Diese Säuren bilden ebenso wie die Essigsäure Salze und Aether. Während das Chlor hier die der Methylgruppe angehörenden Wasserstoffatome ersetzt, wird bei Behandlung der Essigsäure mit trocknem Salzsäuregas die dem Carboxyl angehörige Hydroxylgruppe durch Chlor

ersetzt, und es entsteht das Acetylchlorür, $C_2 H_3 O Cl = CH_3 . CO Cl$, eine farblose, bei 55° siedende Flüssigkeit, die mit Wasser in Essigsäure und Salzsäure zerfällt. Brom und Jod geben ähnliche Substitutionsprodukte.

§. 79. Salze der Essigsäure. Die Essigsäure gehört zu den schwächeren Säuren, so daß sie aus einzelnen Verbindungen selbst durch Kohlensäure ausgeschieden werden kann, während sie allerdings im Allgemeinen eine stärkere Säure ist als die Kohlensäure. Manche kohlensaure Salze werden durch Essigsäure erst nach Beimischung von Wasser zersetzt. Die meisten essigsauren Salze sind leicht in Wasser, manche in Alkohol löslich. Die genauere Kenntniß mehrerer essigsaurer Salze oder des Verhaltens der Essigsäure zu andern Salzen ist schon insofern für uns von Interesse, da wir davon bei Aschen- und Ackererdenanalysen, überhaupt bei agronomischen Untersuchungen Gebrauch machen. Außerdem bieten mehrere ein allgemein wissenschaftliches oder ein praktisches Interesse dar.

Das essigsaure Kalium, $C_2 H_3 O_2 K$, wird durch Verdampfung einer mit Essigsäure neutralisirten Lösung von kohlensaurem Kalium, oder durch Zersetzung von essigsaurem Blei mit kohlensaurem oder schwefelsaurem Kalium und Abdampfung der filtrirten Flüssigkeit, nachdem durch Schwefelwasserstoff der noch darin gebliebene Rest von Blei beseitigt ist, gewonnen. Das feste Salz zieht leicht Feuchtigkeit aus der Luft an, braucht zu seiner Auflösung bei gewöhnlicher Temperatur noch nicht die Hälfte seines Gewichts Wasser, desgl. 3 Theile Alkohol. Aus der alkoholischen Lösung wird durch hineingeleitetes Kohlensäuregas kohlensaures Kalium gefällt, indem zugleich Essigäther entsteht. Bei der Zerlegung durch den galvanischen Strom entsteht aus ihm Aethylwasserstoff.

Das essigsaure Natrium, $C_2 H_3 O_2 Na + 2 H_2 O$, wird ähnlich wie das essigsaure Kalium dargestellt; läßt sich bis 288° ohne Zersetzung erhitzen; löst sich in ungefähr 3 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur, desgl. in $2\frac{1}{2}$ kochendem Alkohol.

Das essigsaure Ammonium, $C_2 H_3 O_2 NH_4$, ensteht beim Neutralisiren von Ammoniak mit Essigsäure; beim Verdampfen der Lösung verliert es Ammoniak und wird sauer; schmeckt stechend salzig kühlend.

Außer den neutralen Salzen der Essigsäure mit den Alkalimetallen existiren auch noch saure Salze. — Die Verbindungen der Essigsäure mit den alkalischen Erden erhält man durch Auflösung der letzteren oder ihrer kohlensauren Salze in wässriger Essigsäure. Bei der trocknen Destillation liefern sie viel Aceton (s. später). In Wasser sind sie leicht löslich. Es ist hier des in analytischer Beziehung wichtigen Verhaltens der Essigsäure zum phosphorsauren Calcium und phosphorsauren Magnesium zu gedenken; letzteres löst sich unter allen Umständen ziemlich leicht in Essigsäure; das neutrale phosphorsaure Calcium (Knochenerde) dagegen ist nur, wenn es aus einer verdünnteren sauren Auflösung durch ein Alkali frisch gefällt war, vollständig in Essigsäure löslich. Nach dem Glühen (also auch in Form gebrannter Knochen) löst es sich fast gar nicht, und war es aus einer concentrirten Lösung gefällt, so löst Essig-

säure nur einen Theil desselben auf, während der übrige in eine krystallinische unlösliche Modification übergeht.

Das essigsaure Aluminium (essigsaure Thonerde) bietet in seiner wässrigen Lösung ein mehrfaches Interesse dar. Man erhält diese Lösung, indem man Aluminiumhydroxyd (Thonerdehydrat) in Essigsäure auflöst, oder durch Zersetzung von schwefelsaurem Aluminium mit essigsaurem Blei. Wendet man statt des schwefelsauren Aluminiums Alaun an, so enthält die von dem schwefelsauren Blei abfiltrirte Flüssigkeit neben dem essigsauren Aluminium noch essigsaures Kalium, oder wenn eine geringere Menge Bleizuckerlösung angewandt war, das schwefelsaure Kalium des Alauns, Salze, deren Gegenwart die Anwendbarkeit jener Auflösung zu mancherlei technischen Zwecken nicht beeinträchtigt. Die Anwendung des Alauns hat sogar den Vortheil, daß alles schwefelsaure Blei unlöslich abgeschieden wird, während es in einer Lösung von reinem schwefelsauren Aluminium nicht ganz unlöslich ist. Erhitzt man eine Flüssigkeit, welche neben essigsaurem Aluminium verschiedene andere Salze, z. B. ein schwefelsaures Alkali, Chlorkalium, essigsaures Kalium ꝛc. enthält, so bildet sich ein Niederschlag von basisch essigsaurem Aluminium, welcher, so lange die Flüssigkeit heiß ist, selbst in überschüssiger Essigsäure sich nicht löst, und auch nach dem Erkalten nur unvollständig von derselben gelöst wird. Man kann auf diese Weise Thonerde von Manganoxydul, Magnesia und Kalk, wenn sie mit Salzen derselben zusammen in einer Flüssigkeit, z. B. in einem mit Salzsäure bereiteten Ackererdeextracte, vorkommt, vollständig trennen: es ist nur nöthig zu jenem Extracte eine hinreichende Menge eines essigsauren Alkalis hinzuzufügen, das Gemisch einige Zeit zu kochen und zu filtriren; aus der filtrirten Flüssigkeit werden die genannten Basen auf die gewöhnliche Weise abgeschieden. Das dem Aluminiumhydroxyd in vielen Stücken ähnlich sich verhaltende phosphorsaure Aluminium ist in Essigsäure unlöslich, wenn nicht zugleich ein gewisser Ueberschuß von essigsaurem Aluminium vorhanden ist. Geringe Mengen von Thonerde neben phosphorsaurem Calcium oder Magnesium lassen sich daher leicht entdecken, indem das Gemisch dieser Verbindungen in Salzsäure gelöst und diese Auflösung zuerst mit Ammoniak, dann mit Essigsäure übersättigt wird: die Thonerde bleibt an Phosphorsäure gebunden ungelöst, während das Uebrige sich löst. Ist neben viel Thonerde wenig Phosphorsäure zugegen, wie z. B. in dem salzsauren Extracte von Ackererden, so wirkt der Abscheidung der Phosphorsäure auf diesem Wege die Gegenwart des überschüssigen essigsauren Aluminiums entgegen; erwärmt man aber das Gemisch, so schlägt sich basisch essigsaures Aluminium nieder, und schon die ersten Portionen dieses Niederschlags schließen die ganze vorhandene Menge von Phosphorsäure ein. — Die hauptsächlichste technische Bedeutung des essigsauren Aluminiums gründet sich darauf, daß die Pflanzenfaser mit einer Auflösung des Salzes in Berührung sich die Thonerde aneignet, und dadurch befähigt wird, gewisse Farbstoffe aufzunehmen, so daß sie durch Wasser nicht wieder ausgezogen werden können, während dieselben Farbstoffe an und für sich in Wasser löslich sind. Wir kommen bei den

Pflanzenfarben auf diese in der Färberei und Kattundruckerei vielfach benutzte Eigenschaft des essigsauren Aluminiums noch ausführlicher zu sprechen.

Das essigsaure Eisen kommt hier noch aus ganz ähnlichen Beziehungen in Betracht wie das essigsaure Aluminium, und es wiederholt sich auch, was die Darstellung und Eigenschaften betrifft, das von jener Verbindung, ebenso das von dem Verhalten des phosphorsauren Eisens zur Essigsäure Angeführte zum großen Theile. Das Oxydulsalz krystallisirt in grünen, leicht löslichen Prismen; das Oxydsalz krystallisirt nicht; aus seiner blutroth gefärbten Lösung wird beim Kochen ein basisches Salz gefällt.

Das essigsaure Blei, Bleizucker, $(C_2 H_3 O_2)^2 Pb + 3 H_2 O$, ein zu mancherlei technischen Zwecken benutztes, und daher im Großen durch Einwirkung gereinigten Essigs auf Bleiglätte, oder unter Luftzutritt auf metallisches Blei, dargestelltes Salz, dient dem experimentirenden Chemiker als Hülfsmittel zur Darstellung vieler anderer Präparate. Es krystallisirt in farblosen, glänzenden Prismen, die bei 75° in ihrem Krystallwasser schmelzen und dasselbe bei 100° vollständig verlieren. Es löst sich leicht in Wasser und auch in Weingeist; die Auflösung schmeckt intensiv süß und dabei metallisch, reagirt schwach alkalisch. Alle Säuren, welche mit Blei unlösliche oder schwerlösliche Verbindungen geben, selbst Kohlensäure, geben mit einer Lösung des essigsauren Bleis Niederschläge. Auch viele nicht entschieden saure Körper, besonders organische Verbindungen, werden durch Bleizuckerlösung gefällt, andere durch basisch essigsaures Blei. Besonders dieser Umstand macht das essigsaure Blei zu einem so vorzüglichen Hülfsmittel zur Erkennung und Abscheidung mancher organischer Stoffe. Die basischen Verbindungen lassen sich u. a. durch Digeriren von Bleioxyd mit einer Bleizuckerlösung darstellen. Eine solche, durch Digeriren von 112 Theilen Bleioxyd mit einer Lösung von 190 Theilen Bleizucker erhalten, hat in concentrirterer Lösung den Namen Bleiextract, in verdünnter Lösung den Namen Bleiessig, der mit dem spec. Gew. 1,235 officinell ist.

Das essigsaure Kupfer. Essigsäure und Kupfer vereinigen sich in mehreren Verhältnissen. Diese Verbindungen erhält man eine aus der andern, und ursprünglich theils durch unmittelbares Zusammentreten der Säure und des Oxyds, oder indem Essigsäure auf metallisches Kupfer unter Mitwirkung atmosphärischen Sauerstoffs einwirkt, theils auf dem Wege der gegenseitigen Zersetzung eines anderweitigen Kupfersalzes mit einer essigsauren Verbindung, z. B. durch Vermischen einer Lösung von essigsaurem Blei mit schwefelsaurem Kupfer. Das neutrale Salz, $(C_2 H_3 O_2)^2 Cu + H_2 O$, ist krystallisirbar, in etwa 13 Theilen kaltem und 5 Theilen kochendem Wasser löslich, desgl. in 14 Theilen kochendem Alkohol. Diese Verbindung wird auch als destillirter Grünspan bezeichnet. Der blaue und grüne gemeine Grünspan sind basisch essigsaures Kupfer; der erstere wird besonders in Frankreich gewonnen, indem saure Weintrester mit Kupferplatten durchschichtet werden. Ein Doppelsalz des essigsauren Kupfers mit arsenigsaurem Kupfer ist das als

schöne aber sehr giftige Farbe früher viel verwandte Schweinfurter Grün.

§. 80. Aether und andere Derivate der Essigsäure. Die Aether werden am besten dargestellt, indem man ein essigsaures Salz mit Schwefelsäure und dem betreffenden Alkohol der Destillation unterwirft. Am bekanntesten ist der Essigsäure-Aethyläther, gewöhnlich kurz Essigäther genannt, $C_2 H_3 O . O . C_2 H_5$. Derselbe ist ein dünnflüssiges, angenehm erfrischend riechendes Liquidum mit einem spec. Gew. von 0,905 bei 17° C.; er siedet bei 72,7° und ist sehr brennbar; löst sich in 11 Theilen Wasser, mit welch letzterem er jedoch bei längerer Berührung in Essigsäure und Alkohol zerfällt. Der bei 55° siedende Methyläther, sowie der Amyläther der Essigsäure, letzterer mit einem Siedepunkt von 140°, sind beide angenehm obstartig riechende Flüssigkeiten.

Eine in mancher Beziehung interessante Verbindung ist die Amidoessigsäure (Glycin, Glycocoll, Leimzucker) $C_2 H_5 NO_2$. Dieselbe bildet sich auf verschiedene Weise, unter anderm auch beim Kochen von Leim mit Schwefelsäure oder Kali. Sie steht in naher Beziehung zu einigen im thierischen Körper vorkommenden Verbindungen der Hippursäure und der Glycocholsäure (siehe diese), welche beim Kochen mit Säuren oder Alkalien in diese Verbindung und Benzoesäure resp. Cholsäure zerfallen. Man stellt sie gewöhnlich dar durch Kochen von Hippursäure mit Salzsäure und Zersetzung des nach Eindampfen der von der Benzoësäure abfiltrirten Flüssigkeit erhaltenen salzsauren Glycocolls mittelst Silberoxyds. Das Glycocoll bildet große in 4 Theilen Wasser lösliche Krystalle, die bei 170° schmelzen. Es zeichnet sich ebenso wie die übrigen Amidosäuren dadurch aus, daß es sich mit Basen, Säuren und Salzen zu meistens gut krystallisirenden Verbindungen vereinigt. Unter diesen ist das Sarkosin oder Methylglycocoll, $C_3 H_7 NO_2$, welches durch Kochen von Kreatin oder Coffein mit Baryumsuperoxyd erhalten wird, zu erwähnen als eine Verbindung, aus welcher sich das später zu erwähnende im Muskelsafte der Thiere vorkommende Kreatin künstlich herstellen läßt.

Durch Destillation von Acetylchlorür oder Phosphoroxychlorid mit wasserfreiem essigsaurem Natrium erhält man das Essigsäure-Anhydrid $(C_2 H_3 O)_2 O$ als bei 138° siedende Flüssigkeit, die sich in Berührung mit Wasser bald in Essigsäure zersetzt.

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Die übrigen Fettsäuren.

§. 81. Die Propionsäure, Metacetonsäure, $C_3 H_6 O_2$, kommt in der Natur nur wenig vor, sie findet sich z. B. im Fliegenschwamm und in den Blüthen von Achillea Millefolium, ist dagegen eins der am häufigsten vorkommenden Produkte der Zersetzung oder partiellen Oxydation anderer organischer Stoffe. Sie bildet sich bei der Einwirkung schmelzenden Kalihydrats auf Stärke, Zucker, überhaupt die Kohlehydrate; bei der Gährung eines wässrigen Gemisches von weinsaurem Calcium

mit Käse, Hefe oder andern zur Fäulniß disponirten Substanzen, desgl. des Glycerins unter denselben Bedingungen; ferner ist sie enthalten unter den Produkten der Oxydation der Fette durch Salpetersäure, desgl. des Terpentinöls und mancher anderer Kohlenwasserstoffe, und der eiweißartigen Verbindungen durch Chromsäure oder ein Gemisch von Braunstein und Schwefelsäure. Man findet sie auch in gefaulten Erbsen und vielen anderen durch faulige Gährung zersetzten organischen Gemischen; aus vergohrener Weizenkleie und Lederabfällen gewinnt man sie durch Destillation mit Schwefelsäure; auch entsteht sie bei der Oxydation verschiedener Ketone. Wird Natriumäthyl mit Kohlensäure behandelt, so entsteht propionsaures Natrium. Tröpfelt man Cyanäthyl (Propionitril) in erhitzte starke Kalilauge, so bildet sich propionsaures Kalium, aus dem man durch Destillation mit Schwefelsäure die Propionsäure erhält. — Die Propionsäure stellt im concentrirtesten Zustande eine farblose ölige Flüssigkeit dar, welche bei niederer Temperatur erstarrt und bei 139° siedet; sie schmeckt scharf sauer, riecht eigenthümlich sauerkrautähnlich und mischt sich in jedem Verhältniß mit Wasser, aus welcher Lösung sie durch Chlorcalcium abgeschieden wird. Mit Metallen bildet sie fettglänzende, zum Theil auch fettig anzufühlende Salze, die sich leicht in Wasser lösen, aber da sie schwer von diesem benetzt werden, vor dem Lösen eine rotirende Bewegung zeigen. — Ihre Derivate sind denen der Essigsäure ähnlich. Unter diesen ist noch das Alanin (Amidopropionsäure), $C_3 H_7 NO_2$, zu nennen. Es wird erhalten durch Kochen von Aldehyd-Ammoniak mit Blausäure und Salzsäure; es krystallisirt in büschlig vereinigten Nadeln und verhält sich sonst dem Glycocoll sehr ähnlich.

§. 82. Die Buttersäure, $C_4 H_8 O_2$, ist von der Butter benannt, welche bei ihrem Ranzigwerden eine solche Zersetzung erleidet, daß aus einem der ursprünglichen Bestandtheile derselben neben anderen flüchtigen Fettsäuren Buttersäure entsteht, erkennbar an dem charakteristischen ranzigen Geruche verdorbener Butter. Dieser Geruch verräth die Gegenwart der freien Buttersäure auch in anderen thierischen Flüssigkeiten und namentlich in mehreren Secretionsprodukten des Thierkörpers, z. B. im Schweiße, im Harne, wo sie sich zuweilen findet, ebenso in dem übelriechenden Safte, den viele Laufkäfer aus einer Drüse am After spritzen. Wo die Buttersäure auch auftreten mag, so scheint sie stets ein Zersetzungsprodukt von anderen im lebenden Körper ursprünglich vorhandenen Bestandtheilen zu sein; es gilt dies auch von ihrem Vorkommen in pflanzlichen Stoffen, z. B. in den Früchten des Johannisbrodbaumes, des Seifenbaumes, der Tamarinden ꝛc. Man kann sie künstlich aus vielerlei organischen Verbindungen herstellen, und zwar im Allgemeinen unter ähnlichen Bedingungen, wie sie zur Bildung der Propionsäure erforderlich sind. Es lassen sich zweierlei Entstehungsweisen der Buttersäure unterscheiden, nämlich einerseits durch unvollkommene Oxydation oder dieser verwandte Processe, andererseits durch einen besonderen Gährungsproceß. Einzelne Körper liefern schon durch Berührung mit der atmosphärischen Luft Buttersäure als Zersetzungsprodukt; andere bedürfen dazu der trocknen Destillation. Die eiweißartigen Stoffe liefern, für sich oder mit einem

Gemenge von Braunstein und Schwefelsäure oder mit Chromsäure erhitzt, ein Destillat, worin theils Buttersäure, theils das Aldehyd der letzteren, welches sich leicht zu Buttersäure oxydirt, enthalten ist. Auch ist Buttersäure unter den Produkten der Einwirkung von Salpetersäure auf Oelsäure enthalten; ebenso entsteht sie durch Einwirkung derselben Säure auf verschiedene Kohlenwasserstoffe oder diesen verwandte Verbindungen, z. B. einzelne Harze. — Buttersäure-Gährung nennt man gewöhnlich denjenigen Gährungs- oder Fäulnißproceß, bei welchem diese Säure oder ihre Salze als eines der hauptsächlichsten Produkte aus der Zersetzung zuckerhaltiger Stoffe hervorgeht; es ist ihre Entstehung aber auch bei der Fäulniß eiweißartiger Stoffe, deren wässriges Gemisch ganz frei von zuckerartigen Verbindungen war, beobachtet worden. Wenn letztere als das Material zur Bildung von Buttersäure dienen, so scheinen sie immer zuerst in Milchsäure überzugehen, und von dieser würde daher der nächste Ursprung der Buttersäure bei der gleichnamigen Gährung herzuleiten sein. Da die Milchsäure gleiche procentische Zusammensetzung wie der Zucker hat, so kann dieser, wie sich dies auch durch die Erfahrung bestätigt, ohne alle Gasentwickelung in Milchsäure übergehen; die Entstehung der Buttersäure ist aber stets mit einer Gasentwickelung verbunden; es entweicht aus der gährenden Flüssigkeit ein Gemenge von Kohlensäure und Wasserstoff. Auch bei der Buttersäure-Gährung sind unzweifelhaft gewisse Stoffe, und zwar stickstoffhaltige aus zersetzten eiweißartigen Körpern hervorgegangene Verbindungen als Fermente thätig. Wahrscheinlich werden auch die bei dieser Gährung auftretenden mikroskopischen Organismen hierbei eine Hauptrolle spielen; mit den übrigen organischen Fermenten haben sie die Eigenschaft gemein, durch Siedehitze, Alkohol und andere antiseptisch wirkende Ursachen unwirksam gemacht zu werden, und daß gewisse Wärmegrade ihrer Wirksamkeit förderlich sind, während diese durch niedere Temperatur erlahmt oder ganz aufgehoben wird. Ist die Buttersäure-Gährung eingeleitet, so erfordert sie, wie dies auch bei der Milchsäure der Fall ist, zu ihrer Fortsetzung und Vollendung die Gegenwart eines kohlensauren Salzes, damit die entstehende Säure sofort gebunden werden könne.

Die Darstellung der Buttersäure geschieht am leichtesten und vortheilhaftesten durch einen nach den entsprechenden Bedingungen geleiteten Buttersäure-Gährungsproceß. Man kann sie zwar aus ranziger Butter abscheiden, oder frische Butter verseifen und von dem Gemische verschiedenartiger Fettsäuren, welche hierbei entstehen, trennen; dies erfordert aber weitläufige und wenig ergiebige Proceduren. Ein bewährtes Mittel der Buttersäuredarstellung ist folgendes: Man löst 3 Kilogr. Rohrzucker und 15 Gr. Weinsäure in 13 Kilogr. siedendem Wasser und läßt die Lösung einige Tage stehen; dann setzt man 120 Gr. faulen Käse, der in 4 Kilogr. saurer Milch vertheilt ist, sowie $1\frac{1}{2}$ Kilogr. Kreide hinzu und läßt das Gemisch an einem 30—35° warmen Orte stehen. Zuerst entsteht milchsaures Calcium, welches sich dann unter Entwickelung von Kohlensäure und Wasserstoff in buttersaures Calcium verwandelt. Nach 5 bis 6 Wochen ist die Gährung vollendet. Das buttersaure Calcium

wird dann mit 4 Kilogr. Soda versetzt, die erhaltene Lösung von buttersaurem Natrium nach dem Filtriren auf etwa 5 Kilogr. eingedampft und mit Schwefelsäure versetzt. Die Buttersäure scheidet sich dann als ölige Schicht ab; diese wird abgehoben, mit geschmolzenem Chlorcalcium entwässert und durch Destillation rectificirt.

Eigenschaften. Die reine Buttersäure ist eine farblose Flüssigkeit von dünnöliger Consistenz und 0,988 spec. Gew. bei 0°; sie siedet bei 157° und läßt sich unzersetzt destilliren; riecht durchdringend nach ranziger Butter; schmeckt stechend sauer, hintennach süßlich; verursacht auf der Oberhaut des Körpers und auf der Schleimhaut des Mundes einen entzündlichen Reiz; reagirt stark sauer; mischt sich mit Wasser, Alkohol, Aether und Holzgeist, und dient gegen fette Oele als Lösungsmittel in allen Verhältnissen. Gegen Basen verhält sich die Buttersäure wie eine ziemlich starke Säure; ihre Salze sind krystallisirbar, rotiren auf Wasser geworfen und sind meist in Wasser leicht löslich.

Die Aether der Buttersäure zeichnen sich meistens durch einen äußerst angenehmen obstartigen Geruch aus. Der Aethyläther riecht ananasartig und kommt als Ananasöl sowie zur Darstellung von künstlichem Rum in den Handel. Der Amyläther sowie der Methyläther werden besonders viel benutzt; der letztere erinnert ganz an Reinetten.

§. 83. Die Baldriansäure, Valeriansäure, $C_5 H_{10} O_2$, identisch mit der früher als besondere flüchtige Fettsäure unterschiedenen Phocänsäure des Fischthrans, ist nach der Baldrianwurzel benannt, woraus sie zuerst dargestellt wurde. Sie findet sich in der Baldrianwurzel nicht schon fertig gebildet, sondern entsteht erst durch einen Oxydationsproceß aus einem andern Bestandtheile jener Wurzel, z. B. wenn man diese mit Wasser der Destillation unterwirft. Ferner findet sie sich in der Wurzel von Angelica officinalis und Athamanta Oreoselinum sowie in den Beeren und der Rinde von Viburnum Opulus. Im thierischen Körper findet sie sich nicht präformirt, sondern wenn sie in thierischen Substanzen vorkommt, so ist sie immer als Zersetzungsprodukt anderer Stoffe anzusehen. Zu dem Fuselöl des Kartoffelbranntweins (dem Amylalkohol) verhält sie sich wie die Essigsäure zum Aethylalkohol, und kann daher aus dem Fuselöl durch einen Oxydationsproceß hervorgebracht werden, am einfachsten indem man Platinschwarz mit Fuselöl angefeuchtet der Luft aussetzt, vortheilhafter aber durch Destillation dieses Körpers mit einem Gemische von saurem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure. Sie ist ferner unter den Produkten der Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Fette enthalten. Besonders wichtig und interessant ist sie endlich als eine von den Verbindungen, welche regelmäßig bei der Fäulniß und mehreren gewaltsamen Zersetzungsprocessen aller eiweißartigen und der in chemischer Beziehung diesen verwandten Stoffe entstehen. Der charakteristische Geruch mancher faulenden Substanzen, z. B. des alten Käse, rührt hauptsächlich von Baldriansäure her.

Die reine Baldriansäure stellt eine farblose ölige Flüssigkeit von 0,955 spec. Gew. dar, welche bei 175° siedet und bei — 70° noch nicht erstarrt. Der Geruch ist höchst penetrant käseartig und haftet

lange an anderen Gegenständen. Gleich den anderen Säuren dieser Gruppe wirkt sie stark reizend auf die Schleimhäute. In Wasser ist sie viel weniger löslich als die Buttersäure, denn sie gebraucht fast das 30fache ihres Gewichtes Wasser zur Auflösung; in Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Ihre Salze sind meist in Wasser löslich, schmecken süßlich und dabei baldrianartig, fühlen sich fettig an und krystallisiren in perlmutterglänzenden Blättchen.

Auf die verschiedenen isomeren Säuren, welche von der Buttersäure sowie von den übrigen Fettsäuren bekannt sind, können wir hier nicht näher eingehen.

§. 84. Die Capronsäure, $C_6 H_{12} O_2$, ist in der Butter, desgleichen im Cocosöl enthalten, auch bildet sie sich bei Fäulniß- und Oxydationsprocessen aus eiweißartigen Stoffen, namentlich Caseïn, und ist eine von den Verbindungen, welche durch Einwirkung von Salpetersäure oder Chromsäure auf Oelsäure und andere fettige Substanzen entstehen. In Uebereinstimmung mit der allgemeinen Thatsache, daß aus der Cyanverbindung eines Alkoholradicals die dem nächst höheren Gliede der Alkoholreihe zugehörige Fettsäure (als deren Nitril jene Cyanverbindung angesehen werden kann) sich darstellen läßt, erhält man Capronsäure aus Cyanamyl, indem man dieses mit weingeistigem Kali kocht, das Gemisch zur Trockne verdampft und den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure destillirt. Die Abscheidung der Capronsäure aus Butter geschieht, indem man diese durch ein Alkali verseift, die Seife mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, aus dem Gemische die flüchtigen Fettsäuren abdestillirt, das Destillat mit Barytwasser sättigt, die Lösung der Baryumsalze zur Trockne verdampft, und den trockenen Rückstand mit dem sechsfachen Gewichte Wasser auskocht; die von dem ungelöst bleibenden caprylsauren und caprinsauren Baryum abfiltrirte Flüssigkeit enthält buttersaures und capronsaures Baryum gelöst, aus welcher Lösung beim Verdampfen das capronsaure Baryum zuerst auskrystallisirt. Die Capronsäure ist eine farblose, nach Schweiß riechende, stark saure, hintennach süßlich schmeckende Flüssigkeit von 0,92 spec. Gew.; erstarrt bei + 5°, siedet bei 198°; löst sich in 96 Theilen Wasser, nach jedem Verhältniß in Alkohol. Das Baryumsalz der Capronsäure krystallisirt aus der bei 18° abgedampften Lösung in Blättchen, bei 30° in langen Nadeln; löst sich in 12,5 Gewichtstheilen kalten Wassers.

Das Leucin, Amidocapronsäure, $C_6 H_{13} NO_2$, ist zuerst von Proust als Fäulnißprodukt des Käse erkannt und Käseoxyd, darauf von Braconnot, welcher es näher untersuchte, Aposepedin benannt; später wies aber Mulder nach, daß das von Braconnot entdeckte und Leucin benannte Produkt der andauernden Einwirkung von kochender verdünnter Schwefelsäure auf Leim mit dem Aposepedin identisch sei; von da an wurde die Bezeichnung Leucin für diesen Stoff ausschließlich beibehalten. Sein sehr verbreitetes, wenn auch immer nur sparsames Vorkommen im Thierkörper (im Safte der Leber, des Pankreas, der Milz, der Thymus, des Gehirns, auch im Darmsafte, im Harn und Eiter) ist dahin zu deuten, daß er ebenso wie das gewöhnlich in Gemeinschaft mit ihm auf-

tretende Tyrosin zu den Uebergangsstoffen gehört, welche sich bei der Umsetzung der Organtheile und der Nahrung bilden. Zur Darstellung des Leucins kocht man das Nackenband des Ochsen mit verdünnter Schwefelsäure, oder man kocht 1 Kilogr. Hornspäne mit $2^1/_2$ Kilo Schwefelsäure und $6^1/_2$ Kilogr. Wasser 24 Stunden lang, übersättigt die noch heiße Flüssigkeit mit Kalk, dampft die vom Gyps abfiltrirte Flüssigkeit bis auf etwa 6 Kilogr. ein, versetzt sie mit Oxalsäure bis zur schwach sauren Reaction, filtrirt wieder und verdampft das Filtrat bis zur Krystallhaut. Die beim Erkalten sich abscheidenden, drüsenartig gruppirten gelblichen Blättchen und Körnchen bestehen größtentheils aus Leucin mit mehr oder weniger Tyrosin; sie werden mehrmals umkrystallisirt, darauf in so viel heißem Wasser gelöst, daß beim Erkalten sich nur Nadeln des schwerlöslichen Tyrosins abscheiden; die mit Thierkohle entfärbte Leucinlösung wird durch Abdampfen concentrirt, das herauskrystallisirte Leucin abgepreßt und aus heißer weingeistiger Lösung umkrystallisirt. Die künstliche Darstellung des Leucins aus dem Aldehyd der Baldriansäure geschieht durch längeres Kochen der Ammoniakverbindung dieses Aldehyds mit Blausäure und Salzsäure. Das Leucin krystallisirt in farblosen, sich fettig anfühlenden, geruch- und geschmacklosen Blättchen oder Körnchen. In Wasser, wässrigen Säuren und Alkalien ist es leicht löslich, wenig löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. Vorsichtig erhitzt, sublimirt es unverändert; bei raschem Erhitzen schmilzt es bei 170° und zersetzt sich dann in Kohlensäure und Amylamin. Mit Kalihydrat geschmolzen, giebt es Ammoniak, Wasserstoffgas und Baldriansäure; mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein erwärmt, entstehen Cyanbutyl (Valeronitril), Kohlensäure und Wasser; mit Wasser und Bleisuperoxyd giebt es Butyraldehyd und Ammoniak. Bei der Behandlung mit salpetriger Säure bildet sich die Leucinsäure, $C_6 H_{12} O_3$.

§. 85. Die Oenanthylsäure, $C_7 H_{14} O_2$, entsteht bei der Oxydation des Ricinusöls, des Wachses, des Oleins und anderer fettartiger Körper durch Salpetersäure. Das Baryumsalz der Oenanthylsäure ist in Wasser und Alkohol löslich, in Aether unlöslich. — Der Name Oenanthylsäure bezieht sich auf die früher sogenannte Oenanthsäure, deren Aethyläther sich in dem Drusenöle findet und derjenige Stoff ist, welcher nach den zuerst von Liebig und Pelouze angestellten Untersuchungen das allen Weinen gemeinschaftliche charakteristische Weinarom bedingt, nicht zu verwechseln mit dem besonderen feinen Bouquet der einzelnen Weine. Auch der Geruch der Quitten soll von diesem Aether herrühren. Zur Darstellung der Oenanthsäure verschafft man sich zunächst Weinfuselöl, indem man Wein oder mit Wasser angerührte Weinhefe vorsichtig destillirt, das Destillat rectificirt, und den bei dieser zweiten Destillation zuletzt übergehenden Antheil, welcher den Weinfusel, d. i. Oenanthäther, und freie Oenanthsäure enthält, gesondert auffängt; dieses Gemisch wird mit Kalilauge erhitzt, und die so entstandene Lösung von önanthsaurem Kalium mit Schwefelsäure zersetzt, wodurch sich die Oenanthsäure als farblose ölige Flüssigkeit abscheidet; dieselbe als wein-

geistige Lösung durch rasches Verdunsten des Weingeistes abgeschieden, erstarrt unter + 13° zu einer Masse von butterartiger Consistenz. Bei der Destillation zerfällt sie in Wasser und Anhydrid, welches bei 31° schmilzt und bei 260° siedet. Im Wein soll $^1/_{40000}$ Oenanthäther, im Getreidebranntwein $^1/_{100000}$ und daneben die dreifache Menge Oenanthsäure enthalten sein.

Die Caprylsäure, $C_8 H_{16} O_2$, ist ein gewöhnlicher Begleiter der Buttersäure und Capronsäure; auf ihr Vorkommen und ihr Entstehen aus andern Körpern hat das von Capronsäure Gesagte Anwendung. Löst man die in wenig Wasser unlöslichen Baryumsalze der aus Butter dargestellten flüchtigen Fettsäuren in einer größern Menge kochenden Wassers, so krystallisirt beim Erkalten zuerst caprinsaures Baryum, während das Baryumsalz der Caprylsäure gelöst bleibt; hierauf und auf der Zersetzung dieses Salzes durch verdünnte Schwefelsäure beruht die Darstellung der Caprylsäure. Farblose Flüssigkeit von dickölliger Consistenz; riecht nach Schweiß; erstarrt bei + 9° krystallinisch, die Krystalle schmelzen bei + 14°; siedet bei 236°; zur Auflösung erfordert sie die 400fache Menge Wasser; in Alkohol und Aether ist sie nach jedem Verhältniß löslich. Caprylsaures Baryum scheidet sich aus der heißen wässerigen Lösung in glänzenden Blättchen oder Körnern aus; das Salz löst sich in 50 Theilen kochenden Wassers, von kaltem Wasser erfordert es ungefähr 130 Theile zur Auflösung; in Alkohol und Aether ist es unlöslich. Der Aethyläther dieser Säure riecht nach Ananas.

Die Pelargonsäure, $C_9 H_{18} O_2$, benannt nach dem Vorkommen in den Blättern von Pelargonium roseum, ist eins von den Produkten der Einwirkung von Salpetersäure auf Oelsäure und andere Fette, und bildet sich namentlich auch (zugleich mit Caprinsäure) durch Oxydation von Caprinaldehyd, indem diese mit dem ätherischen Oele der Ruta graveolens identische Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure gekocht wird. Farblose, ölig schmierige, schwach buttersäureähnlich riechende Flüssigkeit, welche in der Kälte krystallinisch erstarrt, bei 7° schmilzt, bei 250° siedet, und sich in einer Kohlensäure-Atmosphäre unverändert destilliren läßt; in Wasser ist sie fast unlöslich, in Alkohol leicht löslich; auch ihr Baryumsalz ist in siedendem Alkohol löslich.

Caprinsäure, $C_{10} H_{20} O_2$. Ueber das Vorkommen, die Entstehung und Darstellung dieser Säure gilt das von der Capron- und Caprylsäure Gesagte. Außerdem ist ihr Vorkommen in gewissen Fuselölen, aus deren mindestflüchtigen Theilen sie durch Kochen mit Kali und Zersetzung des so entstandenen Kaliumsalzes mit einer Säure abgeschieden wird, und ihre Entstehung aus Rautenöl zu bemerken. Farblose krystallinische Masse von schwachem Bocksgeruch; schmilzt bei 30°, siedet bei 270°; in kaltem Wasser unlöslich, in heißem schwerlöslich, in Alkohol leicht löslich. Das Baryumsalz krystallisirt aus der heißen wässerigen oder alkoholischen Lösung nadelförmig; nach dem Trocknen wird es durch Wasser nach vorausgegangener Behandlung mit Alkohol benetzt.

§. 86. Die bisher betrachteten Säuren dieser Reihe unterscheiden sich von den nun folgenden dadurch, daß sie alle unzersetzt destillirt

werden können, weshalb sie als flüchtige Fettsäuren bezeichnet werden; mit Ausnahme der Caprinsäure sind sie bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, und unterscheiden sich auch dadurch von den festen Fettsäuren. Die letzteren, auch wohl „eigentliche Fettsäuren" genannt, brennen mit leuchtender Flamme, sind in Wasser unlöslich und dabei geruch- und geschmacklos. Von ihren Salzen sind nur die mit den Alkalien löslich. Ihr Schmelzpunkt steigt mit zunehmendem Kohlenstoffgehalte. Mit dem später näher zu besprechenden Glycerin bilden sie die Fette, besonders die festen Fette, deren Besprechung sich der des Glycerins anschließen wird: dabei kommen aber fast immer in einem Fette verschiedene von ihnen vor, und sie sind oft nur schwierig von einander zu trennen, so daß man früher sogar Gemische von zwei Fettsäuren für eine besondere Säure gehalten hat. Als eins der erfolgreichsten Mittel, um in einem besonderen Falle zu entscheiden, ob man es mit einer besonderen Fettsäure oder mit einem bloßen Gemenge zu thun habe, hat sich das von Liebig zuerst empfohlene Verfahren der partiellen Fällung bewährt. Diese geschieht bei nicht mehr als zwei gemengten Fettsäuren, indem man das Gemenge in Weingeist löst, die Lösung, nachdem sie bis nahe zum Sieden erhitzt ist, mit einer zur vollständigen Fällung unzulänglichen Menge einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Magnesium versetzt, das nach dem Erkalten abgeschiedene, darauf mit Alkohol abgewaschene und zwischen Fließpapier abgepreßte fettsaure Magnesium-Salz mit überschüssiger verdünnter wässeriger Salzsäure heiß zersetzt, den Schmelzpunkt der so ausgesonderten Fettsäure bestimmt, und ihn mit demjenigen des durch das essigsaure Magnesium nicht gefällten Antheils (welchen man zuerst mit einem Alkali neutralisirt, sodann mit Wasser zersetzt bis zur Verflüchtigung des Alkohols kocht und aus der Lösung durch Uebersättigen mit verdünnter Salzsäure abscheidet) vergleicht: stimmen die Schmelzpunkte der beiderlei Fettsäureportionen nicht überein, so darf man überzeugt sein, daß man es mit einem wirklichen Gemenge, also nicht mit nur einer Fettsäure zu thun hat. Liegt der Schmelzpunkt unter 53°, so wendet man zu der partiellen Fällung statt der alkoholischen Lösung von essigsaurem Magnesium eine concentrirte Lösung von essigsaurem Baryum an.

Auf die Thatsache, daß einzelne von den Fettsäuren, welche man früher für einfache und bestimmt charakterisirte Verbindungen hielt, Gemenge sind, z. B. die Margarinsäure ein Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure, wird man hingeführt, wenn man die Schmelzpunkte der verschiedenen Glieder der Fettsäurereihe mit ihrer Stellung in der Reihe vergleicht. Ist der Schmelzpunkt ein niedrigerer, als er verglichen mit demjenigen der benachbarten Glieder und nach dem allgemeinen Grundsatze der Erhöhung desselben mit vermehrter Zahl der Kohlenstoffatome sein sollte, so darf man ziemlich sicher annehmen, daß die dieses abweichende Verhalten darbietende Fettsäure ein Gemenge sei, wenn sie auch bestimmte und scharf markirte Krystallisationsverhältnisse oder wohl gar eine überwiegende Neigung zu krystallisiren darbietet. — Wir beschränken uns hier auf die nöthigsten und am genauesten bekannten Repräsentanten dieser Verbindungen.

Die Laurinsäure (Laurostearinsäure), $C_{12} H_{24} O_2$, kommt in den Lorbeerfrüchten, im Cocosöl, im Talg der Pichurimbohnen und als zusammengesetzte ätherartige Verbindung im Wallrath vor. Farb-, geruch- und geschmacklose schuppig krystallinische, aus heißer alkoholischer Lösung in nadelförmigen zu Warzen gruppirten Krystallen sich ausscheidende Substanz; schmilzt bei 43,6°; ist in Alkohol und Aether leicht löslich, in Wasser unlöslich.

Myristinsäure, $C_{14} H_{28} O_2$, benannt nach dem zuerst beobachteten Vorkommen in der Muskatbutter, d. i. dem Fette der Samenkerne von Myristica moschata, findet sich außerdem in verschiedenen anderen pflanzlichen und thierischen Fetten, namentlich in der Butter und im Wallrath. Man gewinnt sie am besten aus der Muskatbutter, indem man das aus der alkoholischen Lösung derselben herauskrystallisirende Myristin verseift und die Seife mit Salzsäure zersetzt. Sie schmilzt bei 53,8° und erstarrt aus dem geschmolzenen Zustande schuppig krystallinisch; aus der kochenden alkoholischen Lösung scheidet sie sich in perlmutterglänzenden Blättchen ab; in heißem Aether ist sie leicht, in kaltem schwer löslich; bei der Destillation zersetzt sie sich nur theilweise.

Palmitinsäure, $C_{16} H_{32} O_2$. Die meisten sowohl vegetabilischen als thierischen Fette enthalten das Glycerin dieser Säure. Im ranzigen Palmöl findet sich freie Palmitinsäure, im Wallrath ist Palmitinsäure-Cetyläther, im Bienenwachs Palmitinsäure-Ceryläther enthalten. Cetylalkohol, $C_{16} H_{34} O_2$, mit Natronkalk erhitzt giebt palmitinsaures Natrium und Wasserstoff; Oelsäure mit Kalihydrat geschmolzen giebt palmitinsaures und essigsaures Kalium. Die Darstellung der Palmitinsäure aus einem gewöhnlichen Fettgemische, welches aus Stearin, Palmitin und Oleïn besteht, geschieht, indem man das Fett durch Kochen mit Kalilauge verseift, aus dem durch Salzsäure abgeschiedenen Fettsäuregemische die Oelsäure durch Pressen möglichst entfernt, den Rückstand in Alkohol löst, aus dieser Lösung durch partielle Fällung mittelst essigsaurem Magnesium die Stearinsäure erst möglichst entfernt, den zuletzt erhaltenen Niederschlag, welcher vorzugsweise palmitinsaures Magnesium enthält, wieder mit Salzsäure zersetzt, und nachdem allenfalls das Princip der partiellen Fällung nochmals darauf in Anwendung gebracht ist, die Reinigung der Palmitinsäure durch Umkrystallisiren aus alkoholischer Lösung vollendet. — Die Palmitinsäure ist farblos (resp. weiß), in Wasser unlöslich, in heißem Alkohol und Aether leicht löslich; beim Erkalten der Lösung scheidet sich der größte Theil wieder ab, und zwar aus verdünnter Lösung in feinen Krystallnadeln, während, wenn die Lösung concentrirt war, die ganze Masse beim Erkalten erstarrt. Sie schmilzt bei 62°, aus dem geschmolzenen Zustande geht sie beim Erkalten in den schuppig krystallinischen über. Bei höherer Hitze verflüchtigt sie sich und zersetzt sich dabei um so weniger, je weniger die Hitze gesteigert ist und je weniger andauernd sie wirkt, weshalb sich hierzu das Princip der Destillation mit überhitzten Wasserdämpfen empfiehlt.

Die Margarinsäure, $C_{17} H_{34} O_2$, kommt natürlich nicht vor. Sie wird künstlich durch Kochen von Cyancetyl mit Kalilauge erhalten

und gleicht sehr der Palmitinsäure. Das, was man früher dafür hielt, hat sich als ein Gemenge von Palmitin- und Stearinsäure herausgestellt.

Stearinsäure (Talgsäure), $C_{18} H_{36} O_2$. Von ihrem Vorkommen gilt das über die Palmitinsäure Gesagte, und sind namentlich die früheren Ansichten, wonach das Glycerid dieser Säure auf die thierischen Talgarten beschränkt sein sollte, während der feste Theil der Schmalzarten und der pflanzlichen fetten Oele für Margarin galt, dahin zu berichtigen, daß Stearinsäure-Glycerid ein allgemein verbreiteter Bestandtheil der thierischen und pflanzlichen Fette ist. Besonders reich daran ist Hirsch-, Schaf-, Ziegen-, Rinder-Talg, überhaupt die thierischen Talgarten, und unter den Pflanzenfetten Cacaobutter. Zur Darstellung der Stearinsäure wird Talg mit Kalilauge, welche $^1/_3$ des angewandten Talges an Kalihydrat enthält, verseift, die kochende wässerige Lösung der Seife mit Salzsäure vermischt, die so ausgeschiedene Stearinsäure, nachdem sie mit Wasser gewaschen ist, in heißem Alkohol gelöst, nach dem Erkalten abgepreßt und so oft von Neuem aus alkoholischer Lösung krystallisirt, bis der Schmelzpunkt 69,2° ist; so lange er noch weniger beträgt, ist noch Palmitinsäure oder eine andere Fettsäure beigemischt. Auch kann man zur vollständigen Trennung von den übrigen Fettsäuren das Princip der partiellen Fällung in Anwendung bringen. Oder man vermischt die Lösung einer Kali- oder Natronseife mit überschüssigem Wasser, wodurch saures fettsaures Alkali gefällt wird, während freies Alkali und neutrales fettsaures Salz gelöst bleiben; aus dieser Lösung erhält man, wenn man sie neutralisirt und ferner mit Wasser verdünnt, wiederum einen Niederschlag von saurem fettsaurem Alkali; werden diese Niederschläge in heißem Alkohol gelöst, so scheidet sich beim Erkalten vorzugsweise saures stearinsaures Salz ab; die daraus durch Salzsäure abgeschiedene Fettsäure wird so oft aus alkoholischer Lösung umkrystallisirt, bis sie den Schmelzpunkt der reinen Stearinsäure zeigt. — Mit den andern festen Fettsäuren hat die Stearinsäure Farblosigkeit, Geruch- und Geschmacklosigkeit und Unlöslichkeit in Wasser gemein. Je nach den Bedingungen, unter welchen sie krystallisirt, sind die Krystalle nadelförmig oder blätterig. In heißem Alkohol und Aether ist sie leicht löslich; die alkoholische Lösung röthet Lakmus, welches Verhalten die Stearinsäure auch mit den andern bisher abgehandelten Fettsäuren theilt; sie schmilzt bei 69,2°. Der Destillation unterworfen geht ein Theil unzersetzt über, ein anderer Theil zersetzt sich in verschiedene Produkte, deren mehrere den charakteristischen Geruch der Stearinlichtschnuppe oder der beim starken Erhitzen stearinsäurehaltiger Gemische sich entwickelnden Dämpfe bedingen; es befinden sich unter diesen Zersetzungsprodukten verschiedene Kohlenwasserstoffe, Stearin, Buttersäure und andere niederere Glieder der Fettsäurereihe, auch Kohlensäure und Wasser. Von schwacher Salpetersäure wird sie nicht angegriffen; beim Kochen mit stärkerer Salpetersäure giebt sie als Zersetzungsprodukte theils niedrigere Glieder der Fettsäurereihe, theils Korksäure, Bernsteinsäure und Oxalsäure. — Die stearinsauren Salze bieten im Allgemeinen dieselben Eigenschaften dar, wie die entsprechenden Verbindungen der andern nicht flüchtigen Fettsäuren. Die

Kalium- oder Natriumverbindungen gehören zu den Hauptbestandtheilen der gewöhnlichen Seifen. Sie sind in Wasser löslich; aus diesen Lösungen schlägt sich beim Vermischen mit überschüssigem Wasser saures fettsaures Salz nieder. Durch Kochsalz, Chlorkalium, Salmiak, desgl. durch Salpeter, schwefelsaures Natrium und ähnliche Salze werden die stearinsauren Alkalien aus der wässerigen Lösung abgeschieden. Die übrigen Salze der Stearinsäure sind unlöslich. Lösliche Salze der übrigen Metalle mit einer Seifenlösung vermischt geben einen Niederschlag, welcher aus einer Verbindung der Fettsäure mit dem betreffenden Metalle besteht; stearinsaures Kalium z. B. und Gypslösung zersetzen sich so, daß schwefelsaures Kalium gelöst bleibt und stearinsaures Calcium gefällt wird.

Bei der fabrikmäßigen Darstellung der unter dem Namen Stearinsäure im Handel vorkommenden und hauptsächlich zu den bekannten Stearinkerzen verwendeten festen Fettsäuren bindet man sich nicht an einzelne besondere Fettsäuren, sondern wählt die wohlfeilsten Materialien und ist nur darauf bedacht, mit den ökonomischsten Mitteln ein Fabrikat daraus zu gewinnen, welches die dem Verwendungszwecke entsprechendsten Eigenschaften, so namentlich den für Stearinlichte erforderlichen Grad von Schwerschmelzbarkeit hat, gleichgültig ob es Stearinsäure, Palmitinsäure, Laurinsäure oder ein nach unbestimmtem Verhältniß zusammengesetztes Gemenge verschiedener Säuren dieser Art ist. Ursprünglich beschränkte man sich darauf, aus dem Talg die flüssigen Theile zu entfernen; die aus dem festeren Theile fabricirten Kerzen bestanden also nicht aus Stearinsäure, sondern aus einem unverseiften an Stearin möglichst reichen Fette. Nachdem man aber erkannt hatte, daß der Schmelzpunkt der Stearinsäure beträchtlich höher liegt als derjenige des unverseiften Stearins, jene auch viel reiner sich darstellen lasse, und die daraus gefertigten Kerzen durch das aus dem Leuchtmateriale entfernte Glycerin wesentliche Vorzüge darbieten, wodurch sie an Schönheit und sonstigem Werthe den Wachskerzen nahe kommen, wurde die Fabrikation der festen Fettsäuren zum Gegenstande einer wichtigen und umfangreichen Industrie. Als Material zur Fabrikation dient besonders das durch seine Wohlfeilheit sich empfehlende Palmöl, ein durch beigemengte Substanzen orangegelb gefärbtes und eigenthümlich aromatisch riechendes Fett von butterartiger Consistenz, welches aus den Früchten der Oelpalme, Elais guianensis, durch Auskochen derselben mit Wasser gewonnen wird. Die Hauptbestandtheile desselben sind Glyceride von Oelsäure und Palmitinsäure; die Abscheidung und Reinigung ist zunächst Aufgabe der Fabrikation, während die als Nebenprodukt abfallende Oelsäure zur Seifenfabrikation verwendet wird. Die Fabrikation beruht auf der Verseifung des Fettes mittelst Kalk, Zersetzung der gebildeten Kalkseife mittelst Schwefelsäure, und Trennung der festen Theile des Fettsäuregemisches von den flüssigen durch mechanische Hülfsmittel. Der Verseifungsproceß geschieht gewöhnlich so, daß man das zu verseifende Fett nebst dem anderthalbfachen Gewichte Wasser in hölzerne mit Blei ausgeschlagene Bottiche bringt, aus einem am Boden liegenden durchlöcherten

Rohre Wasserdämpfe einströmen läßt, nach dem Schmelzen des Fettes Kalkmilch, auf 100 Gewichtstheile Fette etwa 12 Theile Aetzkalk enthaltend, zusetzt, und darauf das Erhitzen des Bottichinhaltes durch einströmende Wasserdämpfe fortsetzt, bis die Kalkseife vollständig gebildet ist. Sie wird nun mit Schaumkellen herausgenommen, und noch warm in einem besonderen Gefäße mit einer dem angewandten Kalke entsprechenden Menge verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Das Fettsäuregemisch nimmt man nach dem Erstarren von der Flüssigkeit ab, befreit es durch Waschen mit warmem Wasser von der noch adhärirenden Schwefelsäure, schmilzt es wieder, und läßt es in geräumigen Gefäßen langsam erkalten. Man erhält hierdurch eine großblätterige Krystallmasse, welche, nachdem sie durch eine geeignete Schneidevorrichtung zu dünnen Scheiben zerkleinert ist, mittelst der hydraulischen Presse zuerst kalt, nachher bei einer gegen 50° gesteigerten Temperatur stark abgepreßt wird. — Die zum Verseifen erforderliche Kalkmenge und entsprechend die zur Zersetzung der Kalkseife nöthige Schwefelsäuremenge ist eine beträchtlich verminderte, wenn man statt der Temperatur des siedenden Wassers eine höhere Temperatur wirken läßt, indem man geschlossene Gefäße und Wasserdämpfe bis zu einer Spannkraft von 6 Atmosphären anwendet. Anstatt durch Verseifung aus den Fetten die Fettsäure zu gewinnen, bedient man sich in manchen Fabriken der zersetzenden Einwirkung der Schwefelsäure. Das Fett wird in einem gußeißernen Kessel mit 6 Procent seines Gewichtes concentrirter Schwefelsäure einer Temperatur von 160° ausgesetzt; es bildet sich Glycerinschwefelsäure, welche sich bei dieser Temperatur theilweise zersetzt, so daß das Gemisch sich schwärzt und Schwefligsäure-Anhydrid entweicht. Die Masse wird darauf mit Wasser ausgewaschen und mit Hülfe hindurchgeleiteter überhitzter Wasserdämpfe von 250° der Destillation unterworfen. Die weitere Behandlung des Destillats, um den flüssigen Theil des Fettsäuregemisches von dem festen zu trennen, geschieht wie bei dem aus Kalkseife abgeschiedenen Produkte durch kaltes nnd warmes Pressen. — Endlich ist hier noch die in neuerer Zeit sehr viel angewandte Fabrikation der Stearinsäure durch Einwirkung überhitzten Wasserdampfes auf Fette zu erwähnen.

Arachinsäure, $C_{20}H_{40}O_2$, ist in dem fetten Oele der Erdmandel (Arachis hypogaea), vielleicht auch in der Butter, enthalten. Sie krystallisirt in kleinen glänzenden Blättchen; schmilzt bei 75°; ist in kaltem Alkohol wenig, in heißem Alkohol und Aether leicht löslich.

Cerotinsäure, $C_{27}H_{54}O_2$. Der in Alkohol lösliche Theil des Bienenwachses, etwa 22 Proc. betragend, besteht hauptsächlich aus dieser Verbindung. Die Reindarstellung derselben geschieht durch Fällen des heißen alkoholischen Auszuges von Bienenwachs mit einer heißen alkoholischen Bleizuckerlösung, Zerlegung des mit Alkohol und Aether ausgewaschenen Niederschlages durch Essigsäure, und Umkrystallisiren der so ausgeschiedenen Cerotinsäure aus heißer alkoholischer Lösung. Sie ist körnig krystallinisch, schmilzt bei 78° und läßt sich unzersetzt destilliren. Das chinesische Wachs, von Coccus ceriferus herstammend, ist Cerotinsäurecerylläther, aus welchem sich durch Schmelzen mit Kalihydrat cerotinsaures Kalium und Cerylalkohol bildet.

Meliſſinſäure, $C_{30} H_{60} O_2$. Der in Alkohol unlösliche Theil des Bienenwachſes iſt Palmitinſäure-Myricyläther; derſelbe giebt durch Schmelzen mit Kalihydrat palmitinſaures Kalium und Myricylalkohol, $C_{30} H_{62} O$, aus welchem durch Erhitzen mit Natronkalk und Zerlegung des hierbei ſich bildenden meliſſinſauren Salzes mit einer Säure die Meliſſinſäure frei gemacht wird. Von der Cerotinſäure, der ſie im Uebrigen ſehr gleicht, unterſcheidet ſie ſich hauptſächlich durch ihren Schmelzpunkt, der bei 88° liegt.

Die Verbindungen der eigentlichen Fettſäuren mit Metallen werden wir bei den Fetten näher zu berückſichtigen haben.

4. Aldehyde der Fettſäuren $C_n H_{2n} O$.

§. 87. Die Aldehyde bilden eine eigenthümliche Gruppe von Verbindungen, welche in nächſter Beziehung zu den Alkoholen und Säuren ſtehen, die gewiſſermaßen als Mittelglied zwiſchen beiden anzuſehen ſind. Ihr Name iſt zuſammengezogen aus Alkohol dehydrogenisatus und deutet alſo ſchon an, daß ſie aus den Alkoholen entſtehen durch Entziehung von Waſſerſtoff. Dies geſchieht bei vorſichtiger Oxydation, bei welcher die in den Alkoholen enthaltene Gruppe $CH_2 OH$ in $C OH$ verwandelt wird. Durch Oxydation werden die Aldehyde in Säuren verwandelt; mit Waſſerſtoff im Entſtehungsmomente gehen ſie wieder in die Alkohole über. Alle Aldehyde vereinigen ſich mit ſauren ſchwefligſauren Alkalien zu kryſtalliſirbaren Verbindungen, welches Verhalten mit Vortheil zu ihrer Reindarſtellung benutzt wird, da ſie durch ſtärkere Säuren aus dieſen Verbindungen wieder abgeſchieden werden. Die Aldehyde reduciren Silberſalze, wobei ſich das Silber als glänzender Spiegel an der Glaswand abſcheidet.

Formaldehyd, Methylaldehyd, $C H_2 O$, entſteht, wenn Dämpfe von Methylalkohol mit Luft gemiſcht über eine anfangs erhitzte Platinſpirale geleitet werden; die letztere wird ſtärker glühend und fährt fort zu glühen. Außerdem bildet es ſich bei der Deſtillation von ameiſenſaurem oder glycolſaurem Calcium ꝛc. Dies Aldehyd ſcheint nur in höherer Temperatur gasförmig exiſtiren zu können. Bei gewöhnlicher Temperatur polymeriſirt es ſich, d. h. es treten mehrere Moleküle, hier drei, zuſammen, welche eine weiße undeutlich kryſtalliniſche Maſſe bilden, Oxymethylen $C_3 H_6 O_3$.

Acetaldehyd, $C_2 H_4 O$. Es bildet ſich bei vielen Zerſetzungen des Weingeiſtes, beſonders bei allen Arten der unvollkommenen Oxydation deſſelben; aber auch bei der durch Hitze oder Oxydationsmittel bewirkten Zerſetzung vieler anderer Körper tritt es als Nebenprodukt auf. Um es darzuſtellen, oxydirt man den Weingeiſt entweder mit Braunſtein und Schwefelſäure oder man unterwirft ein Gemiſch von 4 Th. Schwefelſäure, 12 Th. Waſſer und 3 Th. Alkohol, welches unter guter Abkühlung mit 3 Th. ſaurem chromſaurem Kalium gemengt wird, der Deſtillation aus einer geräumigen Retorte, und leitet die gut entwäſſerten

Dämpfe in Aether, worauf man die ätherische Lösung mit Ammoniak sättigt; es scheidet sich dann eine in Aether unlösliche Verbindung, das Aldehyd-Ammoniak, $C_2 H_7 NO$, ab, aus welcher durch Destillation mit einer stärkern Säure das Aldehyd getrennt wird, worauf es durch Rectification über Chlorcalcium zu entwässern ist. — Es stellt im reinen Zustande eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit von 0,807 spec. Gew. dar, welche bei 21° siedet, eigenthümlich ätherartig erstickend riecht, nicht sauer reagirt, mit Wasser, Weingeist und Aether sich in allen Verhältnissen unter Wärmeentwickelung mischt. — Das Aldehyd hat große Neigung in polymere Körper überzugehen; durch Spuren gewisser Reagentien (Salzsäure, Schwefelsäure ꝛc.) wird es in Paraldehyd $C_6 H_{12} O_3$, unter 0° in Metaldehyd umgewandelt. Mit Alkalien, besonders bei Gegenwart von Weingeist, liefert es harzartige Körper, Aldehydharz. — Unter den Derivaten des Acetaldehyds sind noch das Acetal und das Chloral zu nennen. Das Acetal, $C_6 H_{14} O_2$, bildet sich bei der langsamen Oxydation des Weingeistes und ist daher im Rohspiritus enthalten. Es soll der Körper sein, der den alten Weinen den ihnen eigenthümlichen Geruch verleiht. Das Chloral oder Trichloraldehyd, $C Cl_3 . C HO$, erhält man durch vollständiges Sättigen von Aethylalkohol mit trocknem Chlorgas; das erhaltene krystallinische Produkt wird unter Zusatz von Schwefelsäure destillirt. Es ist eine farblose Flüssigkeit von durchdringendem Geruch und 1,502 spec. Gew.; siedet bei 94,4°. Mit Wasser verbindet es sich zu Chloralhydrat, welches farblose Nadeln bildet. Das Chloral sowie das Chloralhydrat finden als Arzneimittel Anwendung; sie wirken schmerzstillend, beruhigend und einschläfernd, eine Wirkung, deren Ursache man in dem Umstande sucht, daß das alkalische Blut sie allmälig in Chloroform umwandelt. Das Chloral wird nämlich durch wässerige Alkalien in Chloroform und Ameisensäure zerlegt.

Die übrigen hierher gehörenden Aldehyde, die alle auf dieselbe Weise aus den entsprechenden Alkoholen dargestellt werden, haben für uns weiter kein Interesse.

§. 88. Ketone. Zu den Aldehyden steht in naher Beziehung eine Gruppe von Körpern, die als Aldehyde angesehen werden können, in denen der Wasserstoff der den Aldehyden gemeinsamen Gruppe C O H durch ein einwerthiges Radikal vertreten ist, so daß sie aus zwei einwerthigen durch C O (Kohlenoxyd) zusammengehaltenen Gruppen bestehen. Man nennt diese Verbindungen Ketone oder Acetone. Sie bilden sich bei langsamer Oxydation der secundären Alkohole sowie bei der trocknen Destillation gewisser Salze der Fettsäuren. Mit Wasserstoff im Entstehungszustande gehen sie wieder in die betreffenden Alkohole über. Ebenso wie die Aldehyde bilden die meisten von ihnen krystallisirende Verbindungen mit sauren schwefligsauren Alkalien. Der bekannteste unter diesen Körpern ist das Aceton, $C_3 H_6 O = CH_3 . CO . CH_3$ (Dimethylketon), eines der hauptsächlichsten Produkte, welche bei der trocknen Destillation essigsaurer Salze entstehen, wobei kohlensaures Salz zurückbleibt. Durch Rectification der destillirten Flüssigkeit zuerst über Kalk,

welcher freie Säuren zurückhält, und dann über Chlorcalcium zur Entwässerung, wird das Aceton gereinigt. Es ist eine farblose, im Geruch an den Essigäther erinnernde Flüssigkeit, welche bei 58° siedet und ein spec. Gew. von 0,814 hat. Auch bei der trocknen Destillation indifferenter Kohlehydrate mit Kalk bildet sich Aceton neben andern Stoffen; auch im rohen Holzessig ist es enthalten. Wird es mit saurem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure oxydirt, so liefert es Ameisensäure und Essigsäure. — Gemischte Acetone entstehen, wenn Salze zweier verschiedener Säuren der trocknen Destillation unterworfen werden; sie enthalten also zwei verschiedene Radikale, z. B. Methylpropylketon = $CH_3 . CO . C_3 H_7$.

Zweite Gruppe.

Kohlenwasserstoffe und Derivate der Reihe $C_n H_{2n}$ (Aethylenreihe).

§. 89. Die hierher gehörenden Kohlenwasserstoffe unterscheiden sich von denen der vorhergehenden Reihe, wie sich schon aus der allgemeinen Formel ergiebt, durch einen Mindergehalt von 2 Atomen Wasserstoff. Das niedrigste Glied CH_2 ist nicht bekannt; das nächstfolgende, $C_2 H_4$, scheint aus zwei durch doppelte Bindung vereinigten Gruppen, $CH_2 = CH_2$, zu bestehen. In ihren Verbindungen mit andern Elementen oder Gruppen scheint einfache Bindung einzutreten, so daß dann zwei Affinitäten frei werden, weshalb diese Kohlenwasserstoffe auch als zweiwerthige Radicale angesehen werden können. Ihre Verbindungen mit zwei einwerthigen Atomen sind gewissen Substitutionsprodukten der vorhergehenden Kohlenwasserstoffe isomer und vielleicht sogar identisch mit diesen. — Wir haben nur einige wenige in diese Gruppe gehörende Verbindungen zu berücksichtigen.

Das Aethylen, Elayl, ölbildendes Gas, $C_2 H_4$, ist ein aus vielen organischen Verbindungen namentlich durch trockne Destillation hervorgehendes Zersetzungsprodukt. Es ist u. a. ein wesentlicher Bestandtheil des leuchtenden Theils der gewöhnlichen Flammen und des aus Steinkohlen, Harz, Oel ꝛc. dargestellten Leuchtgases. — Als Erzeugniß von ganz unorganischen Materialien hat man es (neben Grubengas und Spuren von Naphtalin) durch Hinüberleiten eines Gemisches von Schwefelkohlenstoffdampf, Schwefelwasserstoff und Kohlenoxydgas über glühendes Eisen gewonnen. Aus Alkohol entsteht dasselbe, wenn man diesen mit so viel Schwefelsäure und von solcher Concentration erhitzt, daß das Gemisch bei 165° siedet. Das den Proceß störende Aufschäumen der Masse wird vermieden, indem man dem Gemisch von 1 Theil Weingeist und 3 Theilen Schwefelsäure eine hinreichende Menge Sand beimengt, so daß daraus ein dicker Brei entsteht, der in einem

Dämpfe in Aether, worauf man die ätherische Lösung mit Ammoniak sättigt; es scheidet sich dann eine in Aether unlösliche Verbindung, das Aldehyd-Ammoniak, $C_2 H_7 NO$, ab, aus welcher durch Destillation mit einer stärkern Säure das Aldehyd getrennt wird, worauf es durch Rectification über Chlorcalcium zu entwässern ist. — Es stellt im reinen Zustande eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit von 0,807 spec. Gew. dar, welche bei 21° siedet, eigenthümlich ätherartig erstickend riecht, nicht sauer reagirt, mit Wasser, Weingeist und Aether sich in allen Verhältnissen unter Wärmeentwickelung mischt. — Das Aldehyd hat große Neigung in polymere Körper überzugehen; durch Spuren gewisser Reagentien (Salzsäure, Schwefelsäure ꝛc.) wird es in Paraldehyd $C_6 H_{12} O_3$, unter 0° in Metaldehyd umgewandelt. Mit Alkalien, besonders bei Gegenwart von Weingeist, liefert es harzartige Körper, Aldehydharz. — Unter den Derivaten des Acetaldehyds sind noch das Acetal und das Chloral zu nennen. Das Acetal, $C_6 H_{14} O_2$, bildet sich bei der langsamen Oxydation des Weingeistes und ist daher im Rohspiritus enthalten. Es soll der Körper sein, der den alten Weinen den ihnen eigenthümlichen Geruch verleiht. Das Chloral oder Trichloraldehyd, $C Cl_3 . C HO$, erhält man durch vollständiges Sättigen von Aethylalkohol mit trocknem Chlorgas; das erhaltene krystallinische Produkt wird unter Zusatz von Schwefelsäure destillirt. Es ist eine farblose Flüssigkeit von durchdringendem Geruch und 1,502 spec. Gew.; siedet bei 94,4°. Mit Wasser verbindet es sich zu Chloralhydrat, welches farblose Nadeln bildet. Das Chloral sowie das Chloralhydrat finden als Arzneimittel Anwendung; sie wirken schmerzstillend, beruhigend und einschläfernd, eine Wirkung, deren Ursache man in dem Umstande sucht, daß das alkalische Blut sie allmälig in Chloroform umwandelt. Das Chloral wird nämlich durch wässerige Alkalien in Chloroform und Ameisensäure zerlegt.

Die übrigen hierher gehörenden Aldehyde, die alle auf dieselbe Weise aus den entsprechenden Alkoholen dargestellt werden, haben für uns weiter kein Interesse.

§. 88. Ketone. Zu den Aldehyden steht in naher Beziehung eine Gruppe von Körpern, die als Aldehyde angesehen werden können, in denen der Wasserstoff der den Aldehyden gemeinsamen Gruppe C O H durch ein einwerthiges Radikal vertreten ist, so daß sie aus zwei einwerthigen durch C O (Kohlenoxyd) zusammengehaltenen Gruppen bestehen. Man nennt diese Verbindungen Ketone oder Acetone. Sie bilden sich bei langsamer Oxydation der secundären Alkohole sowie bei der trocknen Destillation gewisser Salze der Fettsäuren. Mit Wasserstoff im Entstehungszustande gehen sie wieder in die betreffenden Alkohole über. Ebenso wie die Aldehyde bilden die meisten von ihnen krystallisirende Verbindungen mit sauren schwefligsauren Alkalien. Der bekannteste unter diesen Körpern ist das Aceton, $C_3 H_6 O = CH_3 . CO . CH_3$ (Dimethylketon), eines der hauptsächlichsten Produkte, welche bei der trocknen Destillation essigsaurer Salze entstehen, wobei kohlensaures Salz zurückbleibt. Durch Rectification der destillirten Flüssigkeit zuerst über Kalk,

welcher freie Säuren zurückhält, und dann über Chlorcalcium zur Entwässerung, wird das Aceton gereinigt. Es ist eine farblose, im Geruch an den Essigäther erinnernde Flüssigkeit, welche bei 58° siedet und ein spec. Gew. von 0,814 hat. Auch bei der trocknen Destillation indifferenter Kohlehydrate mit Kalk bildet sich Aceton neben andern Stoffen; auch im rohen Holzessig ist es enthalten. Wird es mit saurem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure oxydirt, so liefert es Ameisensäure und Essigsäure. — Gemischte Acetone entstehen, wenn Salze zweier verschiedener Säuren der trocknen Destillation unterworfen werden; sie enthalten also zwei verschiedene Radikale, z. B. Methylpropylketon = $CH_3 . CO . C_3 H_7$.

Zweite Gruppe.

Kohlenwasserstoffe und Derivate der Reihe $C_n H_{2n}$ (Aethylenreihe).

§. 89. Die hierher gehörenden Kohlenwasserstoffe unterscheiden sich von denen der vorhergehenden Reihe, wie sich schon aus der allgemeinen Formel ergiebt, durch einen Mindergehalt von 2 Atomen Wasserstoff. Das niedrigste Glied CH_2 ist nicht bekannt; das nächstfolgende, $C_2 H_4$, scheint aus zwei durch doppelte Bindung vereinigten Gruppen, $CH_2 = CH_2$, zu bestehen. In ihren Verbindungen mit andern Elementen oder Gruppen scheint einfache Bindung einzutreten, so daß dann zwei Affinitäten frei werden, weshalb diese Kohlenwasserstoffe auch als zweiwerthige Radicale angesehen werden können. Ihre Verbindungen mit zwei einwerthigen Atomen sind gewissen Substitutionsprodukten der vorhergehenden Kohlenwasserstoffe isomer und vielleicht sogar identisch mit diesen. — Wir haben nur einige wenige in diese Gruppe gehörende Verbindungen zu berücksichtigen.

Das Aethylen, Elayl, ölbildendes Gas, $C_2 H_4$, ist ein aus vielen organischen Verbindungen namentlich durch trockne Destillation hervorgehendes Zersetzungsprodukt. Es ist u. a. ein wesentlicher Bestandtheil des leuchtenden Theils der gewöhnlichen Flammen und des aus Steinkohlen, Harz, Oel ꝛc. dargestellten Leuchtgases. — Als Erzeugniß von ganz unorganischen Materialien hat man es (neben Grubengas und Spuren von Naphtalin) durch Hinüberleiten eines Gemisches von Schwefelkohlenstoffdampf, Schwefelwasserstoff und Kohlenoxydgas über glühendes Eisen gewonnen. Aus Alkohol entsteht dasselbe, wenn man diesen mit so viel Schwefelsäure und von solcher Concentration erhitzt, daß das Gemisch bei 165° siedet. Das den Proceß störende Aufschäumen der Masse wird vermieden, indem man dem Gemisch von 1 Theil Weingeist und 3 Theilen Schwefelsäure eine hinreichende Menge Sand beimengt, so daß daraus ein dicker Brei entsteht, der in einem

Kolben mit Gasleitungsrohr erhitzt wird; Kalilauge, durch welche man das Gas vor seiner Auffammlung leitet, entzieht demselben beigemengte schweflige Säure, Kohlensäure ꝛc. Fast ohne anderweitige Zersetzungsprodukte erhält man es, wenn man in eine bei 165° siedende wässerige Schwefelsäure den Dampf von 85procentigem Alkohol eintreten läßt und den Siedepunkt bei dieser Temperatur zu erhalten sucht. — Das Aethylen ist ein farbloses Gas von eigenthümlichem Geruch; wirkt eingeathmet betäubend; sein spec. Gew. ist = 0,978. Bei — 110° läßt es sich condensiren. Es läßt sich leicht entzünden und brennt mit stark rußender Flamme. Da 1 Volum des Gases 2 Volumina Wasserstoffgas und 1 Volumen Kohlenstoffgas verdichtet enthält, so gehören zur Verbrennung von 1 Volum desselben 3 Volumina Sauerstoffgas; beide Gase in diesem Verhältniß gemischt sind ein sehr explosives Gasgemisch. — Von Schwefelsäure-Anhydrid wird es unter starker Wärmeentwicklung reichlich absorbirt, indem sich Carbylsulfat bildet. Auch concentrirte englische Schwefelsäure absorbirt es und bildet damit Aethylschwefelsäure, aus welcher, wie schon früher erwähnt, Aethylalkohol gewonnen werden kann. Entzündet man ein im Dunkeln über Wasser bereitetes Gemenge von 1 Vol. Aethylen und 2 Vol. Chlor, so verbindet sich unter schöner durch das Gasgemisch langsam fortschreitender Verbrennungserscheinung das Chlor mit dem Wasserstoff, während die Kohle als Ruß abgeschieden wird. — Mit seinem gleichen Volum feuchten Chlorgases im diffusen Tageslichte gemengt, verwandelt sich das Aethylen in Aethylenchlorür, $C_2 H_4 Cl_2$, eine unter dem Namen Elaylchlorür als schmerzstillendes Mittel bekannt gewordene Verbindung, von welcher, weil sie mit Wasser in Berührung in öligen Tropfen erscheint, das Aethylen den früheren Namen ölbildendes Gas erhalten hatte. Am besten stellt man es dar, indem man Aethylen in ein schwach erwärmtes Gemisch von 2 Th. Kochsalz, 3 Th. Braunstein, 4 Th. Wasser und 5 Th. Schwefelsäure leitet, und nachdem die Dämpfe erst durch Abkühlung verdichtet waren, das Elaylchlorür abdestillirt. Es ist eine farblose Flüssigkeit von angenehm süßlichem Geruch, brennendem Geschmack, 1,274 spec. Gew. bei 0°; siedet bei 85°, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich. Es verbrennt mit grüngesäumter Flamme. Durch Einwirkung von Chlor auf Elaylchlorür entstehen verschiedene Substitutionsprodukte, indem ein Wasserstoffatom nach dem andern durch Chlor ersetzt wird; das Endprodukt dieser Einwirkung ist die Verbindung $C_2 Cl_6$. Weingeistige Kalilauge zersetzt das Elaylchlorür, indem sich Chlorkalium und Chloräthylen, $C_2 H_3 Cl$, bilden, welches letztere aus der Flüssigkeit beim Erwärmen gasförmig entweicht. — Leitet man Aethylen durch ein glühendes Rohr, so setzt sich Kohle ab und es entweicht Grubengas. Dieser Zersetzungsproceß ist schon darum interessant, weil er auf ähnliche Weise in der gewöhnlichen leuchtenden Flamme stattfindet, wobei die als Zersetzungsprodukt ausgeschiedene Kohle das Leuchten bedingt.

Das Propylen, $C_3 H_6$, welches auch wohl als die Wasserstoffverbindung eines Radicals Allyl ($C_3 H_5$) angesehen wird, ist ein Bestandtheil des Leuchtgases und besonders reichlich (neben Grubengas und

Kohlensäure) unter den gasförmigen Produkten enthalten, welche sich bilden, wenn man Amylalkohol dampfförmig durch ein schwach rothglühendes Rohr treibt. Es ist ein farbloses dem Aethylen ähnlich riechendes Gas, welches sich verdichten läßt, aber bei — 40° noch nicht flüssig ist. Gegen Chlor und Brom verhält es sich ähnlich dem Aethylen. — Vom Propylen weiter aufwärts steigend folgt zunächst das Butylen, $C_4 H_8$, dann das Amylen, $C_5 H_{10}$ ꝛc.

§. 90. Von den zu dieser Reihe gehörenden **Alkoholen** der allgemeinen Formel $C_n H_{2n} O$ ist bis jetzt nur der **Allylalkohol**, $C_3 H_6 O$, bekannt, den man auch für das Oxyd des Propylens halten kann. Zu seiner Darstellung erhitzt man 4 Theile Glycerin mit 1 Theil krystallisirter Oxalsäure allmälig bis auf 260°. Dabei geht zuerst wässerige Ameisensäure, dann Allylalkohol über. Das zwischen 195° und 260° übergegangene Destillat wird besonders aufgefangen und von neuem destillirt. Das Destillat wird mit kohlensaurem Kalium und Kaliumhydroxyd gereinigt. Der Allylalkohol ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit von 0,858 spec. Gew. bei 0°; er siedet bei 96—97° und mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser. — Von den Derivaten des Allylalkohols ist am bekanntesten das **Schwefelallyl, Knoblauchöl**, $(C_3 H_5)^2 S$. Dasselbe findet sich in verschiedenen scharf riechenden Pflanzen, dem Knoblauch, den Zwiebeln, in Erysimum Alliaria, Iberis amara, Lepidium ruderale, Raphanus sativus ꝛc. theils fertig gebildet, theils so, daß es sich erst durch einen besonderen Gährungsproceß aus an und für sich nicht riechenden Schwefelverbindungen dieser Pflanzen bildet. Behandelt man das entwässerte ätherische Oel, welches man durch Destillation gestoßenen Knoblauchs mit Wasser erhält, mit Kalium, bis die Gasentwickelung aufgehört hat, so destillirt beim Erwärmen Schwefelallyl über. Auch erhält man es aus Rhodanallyl (siehe weiter unten bei den Cyanverbindungen), indem man dieses in einem zugeschmolzenen Glasrohr mit einfach Schwefelkalium eine Zeit lang auf 120° erhitzt und es vorher von dem gebildeten Rhodankalium abdestillirt. Es ist ein farbloses, widerlich knoblauchartig riechendes, im Wasser fast unlösliches, in Alkohol und Aether lösliches Oel, welches bei 140° siedet. Eine weingeistige Lösung von salpetersaurem Silber giebt damit einen krystallinischen Niederschlag von der Zusammensetzung $(C_3 H_5)^2 S + 2 Ag NO_3$.

§. 91. Die Säuren dieser Reihe, die alle einbasisch sind, haben die allgemeine Formel $C_n H_{2n-2} O_2$. Zu beachten sind folgende von ihnen:

Die **Acrylsäure**, $C_3 H_4 O_2$. Das später zu erwähnende Aldehyd dieser Säure, das Acroleïn, oxydirt sich durch die Einwirkung von Silberoxyd; aus dem so entstandenen acrylsauren Silber wird die Säure durch Schwefelwasserstoff abgeschieden. Sie riecht angenehm sauer, an Essig erinnernd, mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen, siedet bei etwas über 100°; wird durch Salpetersäure und andere oxydirende Substanzen in Essigsäure und Ameisensäure verwandelt; mit Kalihydrat erhitzt giebt sie dieselben Produkte und zugleich Wasserstoff.

Angelicasäure, $C_5 H_8 O_2$, ist in der Wurzel von Angelica Archangelica und anderer Umbelliferen enthalten. Das ätherische Oel in den Blüthen der römischen Kamille, Anthemis nobilis, besteht aus einem Kohlenwasserstoff, $C_{10} H_{16}$, und dem Aldehyd der Angelicasäure, $C_5 H_8 O$. Erhitzt man römisches Kamillenöl vorsichtig mit Kalihydrat, bis nach einiger Zeit eine deutliche Reaction eingetreten ist, wobei der Kohlenwasserstoff nebst Wasserstoffgas entweicht und Temperaturerhöhung stattfindet, so ist nachher in dem Rückstande angelicasaures Kalium enthalten. Aus Angelicawurzel wird die Angelicasäure dargestellt, indem man die Wurzel mit Kalkmilch auskocht, das abgedampfte Filtrat mit Schwefelsäure destillirt; in dem Destillate ist Essigsäure, Baldriansäure und Angelicasäure enthalten, letztere theils krystallisirt in dem Halse der Retorte, theils in der übergegangenen Flüssigkeit gelöst, woraus sie durch starkes Abkühlen ausgeschieden wird. — Die Angelicasäure krystallisirt in langen farblosen Nadeln und Prismen, riecht aromatisch säuerlich und schmeckt stechend sauer. Sie schmilzt bei 45° zu einem farblosen auf Wasser schwimmenden Oele; beim Erkalten erstarrt sie krystallinisch, siedet bei 191° und läßt sich unzersetzt destilliren. In kaltem Wasser ist sie wenig, in kochendem Wasser, Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen leicht löslich. Mit schmelzendem Kalihydrat zersetzt sie sich in Wasserstoff, Essigsäure und Propionsäure.

Hypogäasäure, Physetölsäure, $C_{16} H_{30} O_2$, ist bis jetzt nur in dem Erdnußöle und dem flüssigbleibenden Theile des aus der Kopfhöhle des Physeter macrocephalus ausfließenden Fettgemisches nachgewiesen worden. Farb- und geruchlos, krystallinisch; schmilzt bei 33°; wird namentlich bei erhöhter Temperatur an der Luft unter Sauerstoffabsorption gelb und thranig riechend. Beim vorsichtigen Erwärmen mit Salpetersäure geht sie in die bei 39° schmelzende ihr isomere Gaïdinsäure über.

Oelsäure, Elaïnsäure, Oleïnsäure, $C_{18} H_{34} O_2$. Das Glycerid dieser im freien Zustande bei nicht vollkommener Reinheit höchst veränderlichen Säure ist ein Bestandtheil fast aller natürlichen Fettgemische und besonders reichlich in den bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleibenden fetten Oelen (wenigstens der nicht trocknenden) enthalten. Unreine Oelsäure, wie sie z. B. als Nebenprodukt bei der Stearinsäurefabrikation gewonnen wird, ist leicht darzustellen; man braucht nur die aus einem oleïnhaltigen Fettgemische dargestellte Seife durch eine Säure zu zersetzen, und von dem abgeschiedenen Gemenge von Fettsäuren den flüssigen Theil, welcher die Oelsäure enthält, abzupressen. Reiner erhält man sie, indem man ein nicht trocknendes fettes Oel durch Digeriren mit Bleioxyd in Pflaster verwandelt, dasselbe auswäscht und mit Aether auszieht, welcher das ölsaure Blei auflöst; zu dieser Lösung setzt man Salzsäure, und verdunstet die vom Chlorblei abgegossene Flüssigkeit, wobei als Rückstand eine Oelsäure bleibt, welche zur Entfernung der noch beigemengten Zersetzungsprodukte in Ammoniak gelöst und mit Chlorbaryum versetzt wird; das gefällte ölsaure Baryum reinigt man durch Umkrystallisiren aus weingeistiger Lösung, und zersetzt es bei

Abschluß der Luft mit Weinsäure. — Die vollkommen reine Oelsäure ist eine farb-, geruch- und geschmacklose ölige Flüssigkeit, welche bei + 4° erstarrt, aber erst bei + 14° wieder schmilzt. Sie reagirt selbst in alkoholischer Lösung nicht sauer; kommt sie aber mit Sauerstoff in Berührung, so nimmt sie sogleich saure Reaction an. In Wasser ist sie sehr schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. — Der Destillation unterworfen zersetzt sie sich; unter den dabei auftretenden Produkten sind außer Kohlenwasserstoffen, Kohlensäure und im Rückstande bleibender Kohle hauptsächlich Essigsäure, Caprylsäure, Caprinsäure und Brenzölsäure (Sebacinsäure) enthalten. — Die Oelsäure absorbirt an der Luft begierig Sauerstoff, und nimmt dadurch dunkle Färbung, ranzigen Geruch, scharfen Geschmack und saure Reaction an. Durch concentrirte Salpetersäure wird sie heftig angegriffen, wobei sich eine Menge anderer Säuren bilden. Mit Kalihydrat geschmolzen zersetzt sie sich in Palmitinsäure, Essigsäure und Wasserstoffgas. — Durch salpetrige Säure wird die Oelsäure in die ihr isomere Elaïdinsäure umgewandelt. Diese Umwandlung hat ganz den Charakter einer Contactwirkung, da eine kleine Menge salpetriger Säure genügt, eine große Menge Elaïdinsäure hervorzubringen, ohne daß irgend eine Art von Zersetzung oder sonstiger chemischer Veränderung dabei stattfindet. Die Elaïdinsäure unterscheidet sich von der Oelsäure hauptsächlich dadurch, daß sie erst bei 44° schmilzt, und bei der Destillation ein großer Theil sich unzersetzt verflüchtigt. Wird sie längere Zeit der Temperatur von 65° ausgesetzt, so absorbirt sie Sauerstoff aus der Luft, und bleibt nach dem Erkalten flüssig, ohne durch salpetrige Säure wieder fest zu werden. — Die neutralen Salze der Oelsäure mit den Alkalimetallen sind in Wasser löslich; durch Kochsalz ꝛc. werden sie aus der wässerigen Lösung abgeschieden. Das Kaliumsalz, Bestandtheil der gewöhnlichen Schmierseifen, zeichnet sich vor dem Natriumsalze, welches zu den Hauptbestandtheilen der gewöhnlichen festen Seifen gehört, durch Zerfließlichkeit aus. Die Salze der Oelsäure mit den übrigen Metallen sind in Alkohol und Aether löslich; das Bleisalz bildet den Hauptbestandtheil des gewöhnlichen Bleipflasters; die Kupferverbindung färbt große Mengen Oel lebhaft grün.

Die Erucasäure, Brassinsäure, $C_{22} H_{42} O_2$, findet sich in dem fetten Oele des Senfsamens und im Rüböl. — Der Oelsäure sehr ähnlich verhalten sich die Leinölsäure und die Ricinusölsäure, $C_{18} H_{34} O_3$. Beide werden ähnlich wie die Oelsäure aus den betreffenden Oelen dargestellt.

§. 92. Gleich den Alkoholen der Sumpfgasreihe geben auch die dieser Reihe angehörenden Alkohole bei vorsichtiger Oxydation Aldehyde. Das bekannteste dieser Aldehyde ist das Acrolein, $C_3 H_4 O$, also das Aldehyd des Allylalkohols, aus dem es sich durch vorsichtige Oxydation gewinnen läßt. Am leichtesten und reichlichsten bildet es sich bei der Destillation von 1 Theil Glycerin mit 2 Theilen saurem schwefelsaurem Kalium. Es ist eine farblose brennend schmeckende Flüssigkeit, deren Dampf stechend scharf riecht und die Augen stark zu Thränen reizt; es siedet bei 52°, löst sich in 40 Theilen Wasser, noch weniger in Aether.

Beim Aufbewahren in verschlossenen Gefäßen, namentlich in Berührung mit Wasser, verwandelt es sich in eine farblose, allen Auflösungsmitteln widerstehende amorphe Masse und in einen harzigen Körper, wobei zugleich Acrylsäure, Essigsäure und Ameisensäure entstehen. Mit Wasserstoff im Entstehungszustande giebt es Allylalkohol.

Werden Acroleïndämpfe in Ammoniak geleitet, so bildet sich Acroleïn-Ammoniak, C_6H_9NO. Beim Erhitzen dieser Verbindung sowie des ihr homologen Krotonaldehyd-Ammoniaks entstehen basische Verbindungen, die mit dem Namen Pyridinbasen bezeichnet werden und nach der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-5}N$ zusammengesetzt sind. Diese sind insofern beachtenswerth, als sie sich unter den Produkten der trocknen Destillation verschiedener organischer Stoffe wie Steinkohlen, Torf ꝛc., besonders aber der Knochen befinden. Sie werden aus diesen Produkten mit Schwefelsäure ausgezogen, durch Alkalien wieder frei gemacht und durch fractionirte Destillation von einander getrennt. Das niedrigste bekannte Glied dieser Reihe ist das Pyridin, C_5H_5N, eine bei 116,7° siedende farblose, in Wasser nach jedem Verhältniß lösliche Flüssigkeit von unangenehm stechendem Geruch. Es ist eine starke Base. — Es gehört dahin ferner das Picolin, C_6H_7N, gleichfalls im Steinkohlentheer und dem Destillate bituminöser Schiefer enthalten, von durchdringend gewürzhaft ranzigem Geruch und brennend bitterem Geschmack, 0,96 spec. Gew.; ist eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit; siedet bei 135°, ist in jedem Verhältniß in Wasser löslich und wird aus dieser Lösung durch Kali und leicht lösliche Salze abgeschieden. — Das Lutidin, C_7H_9N, siedet bei 155,5°, ist in kaltem Wasser leichter löslich als in heißem und riecht angenehmer als die vorigen. — Das Collidin, $C_8H_{11}N$, ist in Wasser wenig löslich, riecht aromatisch und siedet bei 176°.

Dritte Gruppe.

Kohlenwasserstoffe und Derivate der Reihe C_nH_{2n-2} (Acetylenreihe).

§. 93. Die wenigen aus dieser Reihe bekannten Kohlenwasserstoffe enthalten zwei Wasserstoffatome weniger als die der Aethylenreihe, und können aus diesen durch Erhitzen der Bromverbindung mit alkoholischem Kali im zugeschmolzenen Rohr erhalten werden.

Der bekannteste hierher gehörende Kohlenwasserstoff ist das Acetylen, C_2H_2. Dasselbe bildet sich direct aus den Elementen, wenn man in einem mit Wasserstoffgas gefüllten Raume den elektrischen Funken zwischen zwei Kohlenspitzen überspringen läßt. Sehr häufig bildet es sich bei der unvollständigen Verbrennung vieler organischer Körper, ist daher im Leuchtgas enthalten. Aus letzterem erhält man es, wenn man die Flamme eines Bunsen'schen Brenners zurückschlagen läßt, das ent-

weichende Gas vermittelst eines Aspirators durch ammoniakalische Kupferchlorürlösung leitet und den erhaltenen Niederschlag mit Salzsäure zersetzt. Das Acetylen ist ein farbloses, unangenehm riechendes Gas von 0,92 spec. Gew.; es brennt mit hellleuchtender Flamme. Der erwähnte Niederschlag, der durch Hineinleiten des Gases in Kupferlösung entsteht, ist außerordentlich explosiv; ebenso der auf ähnliche Weise erhaltene Silberniederschlag.

Die Säuren dieser Reihe haben die allgemeine Formel $C_n H_{2n-4} O_2$. Wir bemerken darunter die Sorbinsäure, $C_6 H_8 O_2$, welche sich neben Aepfelsäure im Safte der unreifen Vogelbeeren findet.

Vierte Gruppe.

Alkohole $C_n H_{2n+2} O_2$ (Glycole).

§. 94. Diese Alkohole sind zweisäurig und leiten sich von den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe ab, indem in diesen zwei Wasserstoffatome durch Hydroxyd vertreten werden. Das niedrigste Glied der Reihe, der Methylenalkohol, ist nicht bekannt, wohl aber Derivate desselben. Bekannt dagegen ist der Aethylenalkohol, Aethylglycol, $C_2 H_6 O_2$. Er kommt nicht in der Natur vor; er wird erhalten durch längeres Kochen von Aethylenbromür mit essigsaurem Silber und Weingeist und Zersetzen des Destillats mit Barythydrat. Er stellt eine süßschmeckende farblose Flüssigkeit von etwas zäher Consistenz und 1,125 spec. Gew. dar, mischt sich mit Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen, siedet bei 197°.

Durch Einwirkung von Schwefelsäure-Anhydrid auf Aethylalkohol (wenn man die Dämpfe des Anhydrids in gut abgekühlten Alkohol oder Aether leitet) entsteht die der Aethylschwefelsäure isomere Isäthionsäure, $C_2 H_6 SO_4$, eine einbasische Säure, deren Salze sehr beständig sind. Wird das Ammoniumsalz dieser Säure bis auf 210° erhitzt, so erhält man die Amidoisäthionsäure, $C_2 H_7 N SO_4$, bekannt unter dem Namen Taurin, eine sich frei und in Verbindung mit Cholsäure (Taurocholsäure) in der Galle, im Darminhalt, in den Nieren ꝛc. findende Verbindung, die gewöhnlich durch Verdampfen der Galle mit Salzsäure dargestellt wird. Das Taurin bildet große wasserhelle Prismen, die in heißem Wasser leicht, in kaltem Wasser wenig löslich, in Alkohol unlöslich sind. — Wird Schwefelsäure-Anhydrid in durch Eis gekühlten Alkohol geleitet, so entsteht die Aethionsäure, die beim Verdunsten der wässerigen Lösung in Schwefelsäure und Isäthionsäure zerfällt. — Dem Aethylglycol folgt in der Reihe das Propylglycol (Propylenalkohol), $C_3 H_8 O_2$ ꝛc.

§. 95. Die Alkohole dieser Reihe sind zweisäurig, d. h. sie

können zwei verschiedene Säuren bilden, je nachdem eine oder beide Gruppen $CH_2 . OH$ durch Oxydation in Carboxyl verwandelt werden. So entstehen zwei Reihen von Säuren; diejenigen, welche nur eine Carboxylgruppe enthalten, sind einbasisch, gleichen andererseits aber auch den Alkoholen und stehen in naher Beziehung zu den Fettsäuren; die zweite Reihe enthält zweibasische Säuren.

Einbasische Säuren der Formel $C_n H_{2n} O_3$. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Glycocoll entsteht die Glycolsäure, $C_2 H_4 O_3$. Am leichtesten erhält man sie durch langsame Oxydation des Aethylalkohols mittelst Salpetersäure. Sie bildet zerfließliche, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Krystalle, die bei 79° schmelzen. — Die Glycolsäure steht in sofern in Beziehung zur Essigsäure, als sie sich als Essigsäure ansehen läßt, in welcher ein Wasserstoffatom durch Hydroxyl ersetzt ist. Auch aus der Weinsäure läßt sie sich darstellen, wenn man das durch Einwirkung von Schwefelsäure und Salpetersäure auf diese erhaltene Produkt bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur abdampft und die so gewonnene Tartronsäure, $C_3 H_4 O_5$, bis 180° erhitzt, wobei diese schmilzt und sich in Wasser, Kohlensäure und Glycolid, $C_2 H_2 O_2$ (das Anhydrid der Glycolsäure), zersetzt; letzteres verwandelt sich durch Kochen mit Wasser in Glycolsäure.

Die Milchsäure, $C_3 H_6 O_3$.

§. 96. Die Milchsäure hat ihren Namen von der Milch, in welcher, wenigstens in der sauer gewordenen, man sie zuerst gefunden hat. Was ihr Vorkommen betrifft, so ist es zweifelhaft, ob sie überhaupt frei oder gebunden als Bestandtheil des Zellsaftes lebender Pflanzentheile sich findet. Wo sie bisher in Pflanzensäften gefunden wurde, ist man veranlaßt sie als Zersetzungsprodukt anzusehen. Im Thierkörper gehört sie zu den allgemein verbreiteten organischen Säuren, und betheiligt sich theils an seinen normalen Funktionen, theils tritt sie unter den Excretionsstoffen oder als abnormes pathologisches Bildungsprodukt auf. Mit Bestimmtheit läßt sie sich in dem Magen- und Darmsafte sowohl der fleisch- als pflanzenfressenden Thiere nachweisen, und wird hier wahrscheinlich nicht nur durch Zersetzung aus den Bestandtheilen der Nahrungsmittel erzeugt, sondern auch von den Wänden jener Organe direct abgesondert. Ferner zeigte sie sich in dem Chylus pflanzenfressender Thiere während der Verdauung stärkereicher Nahrungsmittel. Daß sie im normalen Blute nicht nachgewiesen werden kann, selbst wenn sie in dasselbe übergeführt werden oder sich darin erzeugen sollte, liegt in der fortdauernden raschen Zersetzung derartiger Stoffe innerhalb des circulirenden Blutes begründet. Außer dem Magensafte ist das Fleischextract, d. h. die aus gehackten Muskeln durch Wasser ausziehbaren Stoffe, durch Gehalt an Milchsäure ausgezeichnet. Es muß jedoch hier schon bemerkt werden, daß die Milchsäure der Muskeln eine Modi-

fication der durch Gährung entstehenden oder der im Magensafte vorkommenden ist. Das Vorhandensein der Milchsäure im Harn ist durchaus nicht, wie man früher glaubte, constant, sondern je nach bedingenden Ursachen wechselnd, und in vielen Fällen ihre Abwesenheit sicher nachgewiesen. — Was sonst etwa über das Vorkommen der Milchsäure zu bemerken ist, fällt mit ihrer Entstehung aus anderen organischen Stoffen zusammen.

Entstehung und Darstellung. Sehr viele wässrige Gemische organischer Körper erleiden unter gewissen Einflüssen eine solche Veränderung, daß aus einzelnen Gemengtheilen, besonders Kohlehydraten, Milchsäure entsteht. Man hat daher diesen Zersetzungsvorgang als eine besondere Art von Gährung anzusehen, und spricht daher von Milchsäuregährung. Das Sauerwerden der ursprünglich durchaus neutral reagirenden Milch, wenn dieselbe sich selbst überlassen bleibt, die Säuerung der zur Erzeugung künstlicher Hefe angestellten Malzschrot-Maische (s. Spiritusfabrikation), desgl. des Rübensaftes, des in verschlossenen Gefäßen aufbewahrten Biers, des Mehlkleisters, der Gerberlohe, der Salzgurken, des Sauerkohls oder anderer Gemüse u. s. w. — beruhen auf einem solchen Zersetzungsprocesse. Mischt man zu einer der Milchsäuregährung fähigen Flüssigkeit eine verhältnißmäßig kleine Menge von bereits gegohrener oder in Gährung begriffener Substanz, worin sich Milchsäure gebildet hat, so wird dadurch die gleichnamige Zersetzung sogleich eingeleitet, und durch einen gewissen Wärmegrad rasch gefördert. Eine Gasentwickelung tritt dabei nur in geringem Grade auf; wo sie in stärkerem Maße stattfindet, ist sie von anderweitigen der Milchsäuregährung entgegenwirkenden Ursachen herzuleiten. Das Ferment, durch welches die Milchsäuregährung eingeleitet und bedingt wird, gehört ebenso wie die früher erwähnten Fermente der Klasse der Bacterien an. Durch Siedehitze und die übrigen gährungswidrigen Agentien wird es zerstört, erzeugt sich aber, wenn die zerstörenden Bedingungen aufgehoben sind, unter Mitwirkung hinzutretender frischer Luft wieder, und zwar um so rascher, wenn bereits Milchsäure in dem Gemische enthalten ist. Siedehitze und nachherige vollständige Ausschließung der Luft sind vollkommen geeignet, die Milchsäuregährung zu verhindern. Daher hält sich in zugelötheten Blechkapseln Milch ungesäuert und alle Arten von Gemüse dauernd unverändert, wenn die Kapseln nach dem Zulöthen hinreichend lange in kochendes Wasser gelegt waren, daß der Inhalt die Temperatur der Siedehitze erreichte. Wenn organische Gemische, z. B. Milch oder Pflanzensäfte, noch nicht der Siedehitze oder andern der Fermentation entgegenwirkenden Ursachen ausgesetzt waren, so trägt die atmosphärische Luft wesentlich dazu bei, das Ferment zu übertragen und damit die Gährung einzuleiten; daher tritt mit rapider Schnelligkeit so häufig eine saure Reaction ein, wenn sie ursprünglich nicht vorhanden war, und die weitere Zersetzung schreitet vorwärts, durch Wärme bis gegen 70° C. gefördert, durch niedere Temperaturen gehemmt, ohne aber unterbrochen oder ganz gehoben zu sein. Wurde das Gemisch, bevor die Luft verändernd einwirken konnte, bis zum Sieden erhitzt, so ist es nach dem

Erkalten dem Angriffe der Luft in viel geringerem Grade unterworfen; es tritt der Säuerungsproceß später ein, was seinen Grund jedenfalls darin hat, daß durch das Sieden schon in der Milch vorhandene Fermentkeime zerstört werden; ausgeglühte oder durch Baumwolle filtrirte Luft zeigt sich ganz unwirksam. Es ist hier noch zu bemerken, daß, wenn in einem Gemische die Milchsäuregährung bis zu einem gewissen Grade vorgeschritten ist, das Vorhandensein der freien Säure vermöge des erreichten Concentrationsgrades der ferneren Umwandlung des betreffenden Stoffs in Milchsäure hinderlich ist, und daher die Zersetzung erst dann wieder mit erneuertem Anstoße vorschreitet, wenn ein Theil der Säure neutralisirt wurde. Nach den Erfahrungen über die zweckmäßigste Behandlung des Sauerkohls, der Salzgurken und anderer zum Sauerwerden bestimmter Gemüse scheint es, als ob die Gegenwart von Kochsalz und ätherischen Oelen der Milchsäuregährung wenn auch nicht direct förderlich sei, doch insofern wenigstens den Proceß unterstütze, als die Gegenwart einer gewissen Menge jener Stoffe anderweitigen Zersetzungen, z. B. dem alkoholischen Gährungsprocesse und der darauf folgenden Essigbildung oder der Buttersäuregährung, entgegenwirkt.

Die Stoffe, aus welchen Milchsäure am leichtesten entsteht, sind die Zuckerarten und andere Kohlehydrate. Diese werden daher gewöhnlich zu ihrer Darstellung benutzt. Sie kann aber auch aus ganz anderen Verbindungen hervorgehen; abgesehen davon, daß man nach der Art ihres Vorkommens im Thierkörper die Möglichkeit ihres Entstehens aus stickstoffhaltigen thierischen Stoffen anerkennen muß, kennt man die künstliche Bildung der Milchsäure aus Alanin in ähnlicher Weise wie die der Glycolsäure aus Glycocoll, aus Cyanwasserstoff-Aldehyd ꝛc. — Am zweckmäßigsten bereitet man die Milchsäure auf folgende Weise: 3 Kilogr. Rohrzucker und 15 Gr. Weinsäure werden in 17 Liter kochendem Wasser gelöst, nach ein paar Tagen mit 100 Gr. altem Käse, der in 4 Litern saurer Milch vertheilt ist, und mit 1200 Gr. Zinkweiß versetzt und unter häufigem Umrühren 8—10 Tage bei einer Temperatur von 40—45° erhalten. Darauf wird die ganze Masse zum Sieden erhitzt, filtrirt und durch Abdampfen zum Krystallisiren gebracht. Das sich ausscheidende milchsaure Zink wird noch einmal umkrystallisirt, in heißem Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelzink abfiltrirte Lösung der Milchsäure wird erst im Wasserbade, dann über Schwefelsäure abgedampft, und zuletzt durch Auflösen in Aether von dem mitgebildeten Mannit vollständig gereinigt. — Die isomere Fleischmilchsäure wird aus dem thierischen Muskelfleische abgeschieden, indem der von entfettetem und kleingehacktem Fleische durch kaltes Wasser gewonnene Auszug gekocht, mit Barytwasser vermischt, filtrirt, das Filtrat verdampft und mit Alkohol ausgezogen wird; dieses Extract enthält, nachdem anderweitige Verbindungen herauskrystallisirt sind, fast nur milchsaures Kalium. Durch wässrige Schwefelsäure oder Oxalsäure wird das Salz zersetzt und die so neu entstandenen Salze erst durch Alkohol, dann durch Aether gefällt, die Auflösung bis zur Syrupsconsistenz verdunstet, dann mit dem halben Volumen Alkohol und dem fünffachen Aether versetzt, worin

sich fast reine Milchsäure löst. Bindet man sie an Kalk und reinigt die spirituöswässrige Lösung des Calciumsalzes durch Thierkohle, so lassen sich die so gewonnenen reinen Krystalle durch Schwefelsäure oder Oxalsäure zerlegen, und die Milchsäure durch ein Gemisch von Alkohol und Aether abscheiden.

§. 97. Eigenschaften und Zersetzungsprodukte. Im concentrirtesten Zustande stellt die Milchsäure einen farb- und geruchlosen Syrup von intensiv saurem Geschmack und 1,215 spec. Gew. dar, welcher selbst bei — 24° nicht erstarrt. Aus der Luft zieht sie Feuchtigkeit an, und löst sich in Wasser und Alkohol in jedem Verhältniß; auch in Aether ist sie leicht löslich, von welchem Verhalten, wie eben bemerkt, bei ihrer Reindarstellung Gebrauch gemacht wird. — Mit verdünnter Schwefelsäure auf 130° erhitzt, spaltet sich die Milchsäure in Aldehyd und Ameisensäure. Sie läßt sich nicht unzersetzt destilliren, sondern zerfällt beim Erhitzen in Wasser, Aldehyd, Kohlensäure und ihr Anhydrid, Lactid genannt, von der Zusammensetzung $C_6 H_4 O_2$. Rein erhält man dies Milchsäure-Anhydrid, indem man das Destillat der Milchsäure bei 100° verdunstet, den Rückstand mit kaltem absolutem Alkohol wäscht und aus heißem umkrystallisirt. Es schmilzt bei 107°, krystallisirt aus der heißen alkoholischen Lösung in farblosen Tafeln, erstarrt aus dem geschmolzenen Zustande krystallinisch, verflüchtigt sich bei 250°, ist geruchlos, schmeckt schwach säuerlich, löst sich langsam in Wasser und verwandelt sich dabei in Milchsäure.

Salze. Die Milchsäure ist, besonders in concentrirter wässriger Lösung, eine ziemlich starke Säure, und treibt daher selbst stärkere Mineralsäuren aus ihren Verbindungen aus, oder verwandelt die unlöslichen neutralen Salze derselben in saure lösliche Verbindungen; sie löst daher das neutrale phosphorsaure Calcium leicht auf; die concentrirte Lösung mit einer Chlorverbindung erwärmt liefert Salzsäure, während die verdünnte Lösung diese Zersetzung nicht bewirkt. Ihre Salze sind meistens neutral, einige in Alkohol, keins in Aether löslich. Die milchsauren Alkalien sind unkrystallisirbar. Die meisten Salze lassen sich bis 180° ohne Zersetzung erhitzen. Das Eisensalz ist in der Medicin gebräuchlich. Die Salze der gewöhnlichen Milchsäure unterscheiden sich von denen der Fleischmilchsäure meist durch ihren geringeren Wassergehalt; das Calciumsalz der ersteren enthält 5, das der letzteren 4 Moleküle Wasser; ebenso enthält das Zinksalz 3 resp. 2 Moleküle Wasser. — Durch Einwirkung von trocknem Ammoniak auf Lactid entsteht das dem Alanin isomere Lactamid, $C_3 H_7 NO_2$, farblose, bei 74° schmelzende Krystalle, die in Wasser und Alkohol löslich sind.

Die Oxalsäure, $C_2 H_2 O_4$.

§. 98. Die Oxalsäure ist das erste Glied aus der Reihe zweibasischer Säuren nach der Formel $C_n H_{2n-2} O_4$, welche zwei Carboxylgruppen enthalten. Sie wurde 1776 von Scheele entdeckt,

indem er nachwies, daß das sogenannte Kleesalz, welches aus dem Safte des Sauerklees (Oxalis acetosella) beim Eindampfen desselben sich ausscheidet, das saure Kaliumsalz einer eigenthümlichen Säure sei, die von dem Vorkommen in dem Sauerklee den Namen erhielt.

Vorkommen. Die Oxalsäure gehört zu denjenigen organischen Säuren, die wir an verschiedene Basen, namentlich Kalk und Kali, gebunden in einer großen Zahl Pflanzen antreffen, und die wir bei näherer Untersuchung vielleicht in keinem einzigen Gewächse vermissen würden. Auch hat man sie frei in dem Pflanzensafte aufgelöst gefunden, z. B. in dem Safte, der aus den durchschnittenen Haaren der Kichererbse (Cicer arietinum) ausfließt; desgleichen neben oxalsaurem Calcium in vielen dickblättrigen Pflanzen, namentlich aus den Familien der Crassulaceen, Ficoideen und Cacteen. Wenn das freie Vorkommen der Oxalsäure in den Pflanzensäften verhältnißmäßig ein selteneres ist, als das anderer organischer Säuren, so kann uns dies nicht befremden, da überall in dem Zellsafte der Gewächse basische Stoffe vorhanden sind, deren sich die Oxalsäure, als die stärkste unter den Pflanzensäuren, bemächtigt. — Im thierischen Körper findet sie sich als Bestandtheil von Harnsteinen (als Calciumsalz). Ihr Vorkommen daselbst erklärt sich theils aus dem Gehalte der vegetabilischen Nahrungsmittel an oxalsauren Salzen, theils aus der Leichtigkeit, womit die Harnsäure als eins ihrer Zersetzungsproducte Oxalsäure liefert. Der letztere Umstand erklärt auch das reichliche Vorkommen derselben im Guano und läßt ihre Gegenwart im animalischen Dünger überhaupt erwarten. Im Ackerboden hat man sie zwar bis jetzt nicht nachgewiesen, indeß dürfte sie wohl zu den aus der Verwesung organischer Stoffe hervorgehenden Bestandtheilen desselben gehören, sofern wenigstens einige ihrer Salze der weitern Zerstörung in hohem Grade widerstehen. Dahin gehört u. a. der Humboldtit oder Oxalit, ein in der Braunkohle vorkommendes Mineral, welches aus oxalsaurem Eisenoxydul besteht.

Darstellung. Dazu kann man sich entweder des aus dem Sauerklee abgeschiedenen sauren oxalsauren Calciums bedienen, oder man erzeugt die Oxalsäure künstlich aus Zucker oder Stärke mittelst Salpetersäure. Die erste Methode, obschon die minder vortheilhafte, bietet uns ein Beispiel von der Art, wie man bei der Abscheidung und Reindarstellung organischer Stoffe verfährt. Es wird nämlich der ausgepreßte Saft des Sauerklees behufs der Klärung mit etwas Eiweiß vermischt, nach dem Aufkochen filtrirt, und soweit abgedampft, bis der größte Theil des sauren oxalsauren Kaliums beim Erkalten sich krystallinisch abscheidet. Diese Krystalle löst man wieder in warmem Wasser auf, und setzt so lange eine Auflösung von kohlensaurem Kalium hinzu, als noch ein Aufbrausen erfolgt, d. h. bis man eine Auflösung von neutralem oxalsaurem Kalium erhalten hat. Zu dieser Flüssigkeit gießt man, so lange noch ein Niederschlag erfolgt, eine Auflösung von Bleizucker. Beide Salze zersetzen sich so, daß sich essigsaures Kalium und oxalsaures Blei bilden. Das so entstandene oxalsaure Blei ist in Wasser unlöslich und schlägt sich also aus der Auflösung als weißes Pulver nieder, während das

essigsaure Kalium gelöst bleibt. Der Niederschlag wird filtrirt, mit destillirtem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Zur Trennung der Oxalsäure von dem Blei bedient man sich der Schwefelsäure, welche mit dem Blei eine unlösliche Verbindung bildet, von welcher die aufgelöst bleibende Oxalsäure durch Filtration getrennt werden kann. Auf 100 Theile trocknen oxalsauren Bleis nimmt man genau 33 Theile concentrirter englischer Schwefelsäure, die aber vor dem Gebrauche mit ihrem 10fachen Gewichte Wasser verdünnt wird. Diese verdünnte Schwefelsäure mengt man mit dem oxalsauren Blei und läßt sie 24 Stunden unter öfter wiederholtem Umrühren darauf wirken, filtrirt alsdann von dem so entstandenen schwefelsauren Blei die Auflösung der Oxalsäure ab, und verdampft dieselbe bis zur Krystallisation.

Viel einfacher und vortheilhafter verschafft man sich Oxalsäure aus Zucker oder Stärke, indem man einen dieser beiden Stoffe mit der achtfachen Gewichtsmenge Salpetersäure von 1,38 spec. Gew. so lange erwärmt, als man noch an der Entwickelung von Stickstoffoxyd oder salpetriger Säure eine Zersetzung der Salpetersäure beobachtet, und soweit abdampft, bis beim Erkalten sich Krystalle von Oxalsäure abscheiden. Diese werden durch Umkrystallisiren gereinigt, und aus den Mutterlaugen durch wiederholten Zusatz von Salpetersäure und ferneres Abdampfen neue Portionen von Krystallen gewonnen. Die Ausbeute an krystallisirter Oxalsäure beträgt fast die Hälfte von dem Gewicht der angewandten Kartoffelstärke.

§. 99. Die Entstehung der Oxalsäure aus andern Stoffen ist eine im Vergleich mit andern organischen Körpern höchst vielfältige. Betrachten wir zuerst ihre Entstehung außerhalb der lebenden Pflanze. Als Material können dazu sowohl unorganische als organische Stoffe dienen. Erhitzt man Kalium in einer Atmosphäre von trocknem Kohlenoxydgas, so wird dieses von dem Metalle absorbirt, indem sich eine zuerst grüne, dann schwärzliche Masse bildet. Dieselbe Verbindung entsteht auch als Nebenprodukt bei der Darstellung von Kalium auf die bekannte Weise, nämlich durch heftiges Glühen eines innigen Gemisches von Kohle mit kohlensaurem Kalium (aus den sich hierbei entwickelnden Gasen setzt sie sich in Form eines grauen Pulvers ab). Wird nun das auf die eine oder die andere Weise erhaltene Kohlenoxyd-Kalium mit Wasser übergossen, so löst es sich darin unter Wasserstoffgasentwickelung mit rother Farbe auf. Die Auflösung enthält das Kaliumsalz einer eigenthümlichen Säure, welche wegen der rothen Farbe ihrer Salze Rhodizonsäure heißt und nach der Formel $C_5 H_4 O_6$ zusammengesetzt ist. Das rhodizonsaure Kalium zersetzt sich beim Erhitzen in wässriger Auflösung so, daß freies Kali, oxalsaures Kalium und das Kaliumsalz einer neuen Säure, nämlich der Krotonsäure, $C_5 H_2 O_5$, entsteht. Unter den Zersetzungsprodukten einer nur wässrigen Auflösung des Cyans findet sich oxalsaures Ammonium.

Was die Entstehung der Oxalsäure aus andern organischen Verbindungen betrifft, so ist sie eines der Endprodukte der Einwirkung von Salpetersäure oder andern auf nassem Wege leicht Sauerstoff abgebenden

Körpern (Uebermanganſäure ꝛc.) auf die meiſten ſtickſtofffreien, und auch viele ſtickſtoffhaltigen organiſchen Stoffe. Am meiſten Oxalſäure liefern bei dieſer Behandlung diejenigen Verbindungen, die nach ihrem relativen Gehalte an Kohlenſtoff, Waſſerſtoff und Sauerſtoff angeſehen werden können als beſtehend aus Kohle und Waſſer. Man kann dann gewiſſermaßen die Oxalſäure als ein Oxydationsprodukt dieſer Kohle anſehen. Wir dürfen jedoch hierbei nicht überſehen, daß die Oxalſäure nicht ſogleich entſteht, ſondern daß ihrer Bildung verſchiedene Zwiſchenſtufen (z. B. Zuckerſäure) vorausgehen. — Die Hydrate der Alkalien wirken, mit organiſchen Stoffen erhitzt, ebenfalls oxydirend auf dieſelben. Auf dieſe Weiſe kann daher aus Zucker, Stärke, Pflanzenfaſer und andern Verbindungen der Art Oxalſäure hervorgehen, wenn dieſe Stoffe mit ihrer 4—5fachen Menge Kalihydrat und Zuſatz von wenig Waſſer bis ungefähr 400° erhitzt werden. Das Gemiſch bläht ſich vermöge lebhafter Waſſerſtoffgasentwickelung ſtark auf, ohne ſich zu zerſetzen. Der Rückſtand enthält neben dem oxalſauren Kalium um ſo weniger kohlenſaures, je weniger ein gewiſſes Maß der Erhitzung überſchritten wurde. Auf dieſe Weiſe wird die Oxalſäure im Großen aus Sägeſpänen hergeſtellt.

Seide, Wolle, Leim, Harnſäure liefern unter denſelben Umſtänden neben oxalſaurem Kalium noch Ammoniak und Cyankalium. — Aus vielen organiſchen Säuren (Weinſäure, Aepfelſäure, Citronenſäure ꝛc.) entſteht beim Erhitzen mit der 4fachen Menge Kalihydrat bis 200° Oxalſäure und Eſſigſäure (natürlich als Kaliumſalz), in Folge entweder eines einfachen Zerfallens in dieſe Produkte, oder es wird zugleich Waſſer oder auch etwas Sauerſtoff dabei chemiſch gebunden. Endlich iſt noch zu bemerken, daß die Harnſäure mit Waſſer angefeuchtet, der Luft und dem Lichte ausgeſetzt, eine eigenthümliche Veränderung erleidet, unter deren Produkten ſich viel Oxalſäure befindet, woraus, wie ſchon oben erwähnt wurde, ſich der große Gehalt des Guanos an oxalſauren Salzen erklären mag.

§. 100. Eigenſchaften und Zerſetzungsprodukte der Oxalſäure. Die kryſtalliſirte Oxalſäure enthält 2 Moleküle Kryſtallwaſſer, welche ſie beim Erhitzen auf 100° verliert. Dieſe entwäſſerte Säure läßt ſich bei vorſichtigem Erhitzen auf 150° ſublimiren. Beim Erwärmen mit Schwefelſäure zerfällt ſie in Waſſer und gleiche Volumina Kohlenſäure und Kohlenoxyd; es iſt dies ein Mittel, um Oxalſäure zu erkennen. Stärkere Hitze (eine Temperatur von ungefähr 188°) verwandelt ſie ohne Schwärzung, und ohne daß ein Rückſtand bleibt, in ein Gemenge von Kohlenſäuregas, Kohlenoxydgas und Ameiſenſäure. Wird ſie mit Kalihydrat zuſammengeſchmolzen, ſo bildet ſich kohlenſaures und ameiſenſaures Kalium. — Alle Sauerſtoffverbindungen, die leicht Sauerſtoff abgeben, z. B. Salpeterſäure, Chlorſäure ꝛc., verwandeln die Oxalſäure in Kohlenſäure; weshalb auch bei der Darſtellung derſelben aus Zucker mittelſt Salpeterſäure die letztere nicht zu lange einwirken darf, wenn nicht ein Theil der ſchon gebildeten Oxalſäure wieder zerſtört werden ſoll. Nascirender Waſſerſtoff verwandelt ſie in Glycolſäure und Eſſigſäure.

Die krystallisirte Oxalsäure (die Grundform der Krystalle ist ein schiefes rhombisches Prisma) ist farblos und hält sich in gewöhnlicher Luft unverändert. Zu ihrer Auflösung erfordert sie 15 Theile Wasser; in heißem Wasser sowie in Weingeist ist sie weit löslicher. Die wässrige Auflösung reagirt stark sauer; auch der Geschmack ist ein intensiv saurer und noch bei 200,000facher Verdünnung erkennbar. Die concentrirte Lösung wirkt innerlich auf den thierischen Organismus giftig; ebenso wirken auch die sauren Salze, während die neutralen weniger giftig sind.

§. 101. Salze der Oxalsäure. Die Oxalsäure ist eine starke zweibasische Säure, die unter Umständen sogar starke Mineralsäuren aus deren Verbindungen austreibt, z. B. die Schwefelsäure, wenn sie mit einer Gypslösung vermischt wird. Sie bildet neutrale und saure Salze, letztere besonders mit den Alkalimetallen. Unter den neutralen Verbindungen sind einige durch Schwerlöslichkeit in Wasser ausgezeichnet, namentlich das Calcium- und das Bleisalz. — Das Verhalten der oxalsauren Salze beim Erhitzen ist zunächst von der Beschaffenheit des Metalls abhängig. Im Allgemeinen ist zu bemerken, daß sie sich, ebenso wie die Oxalsäure selbst, durch Hitze zwar zersetzen, aber ohne daß dabei Kohle oder brenzliche Produkte abgeschieden werden: ein Verhalten, wodurch sich die Oxalsäure von den übrigen organischen Säuren unterscheidet. Aus der Art wie die Oxalsäure ihrer Zusammensetzung gemäß sich bei höheren Temperaturen zersetzt, erklärt sich das Verhalten ihrer Salze in der Hitze. Aus den Salzen der leicht reducirbaren Metalle bildet sich nur Kohlensäure, und das Metall bleibt reguliniſch zurück. Ist das Metall schwer reducirbar, so bildet sich neutrales kohlensaures Salz, indem Kohlenoxydgas entweicht. Verliert ein Salz der letzteren Art sein Wasser nicht ganz bei mäßiger Hitze, z. B. oxalsaures Calcium oder Baryum, so entsteht neben dem Kohlenoxyd zugleich Kohlensäure und Kohlenwasserstoff. — Nähere Beachtung verdienen für uns folgende Salze:

Saures oxalsaures Kalium, C_2O_4HK, ist ein in Wasser ziemlich schwer lösliches Salz. In den Pflanzen kommt es in Verbindung mit einem noch saureren Salze, $C_2O_4HK + C_2H_2O_4 + 2H_2O$, unter dem allbekannten Namen Kleesalz (Sauerkleesalz) vor. Das Kleesalz ist sehr verbreitet in sauren Pflanzensäften, so namentlich im Sauerklee und anderen Oxalis-Arten, desgleichen im Sauerampfer (Rumex acetosa und acetosella), im Geranium acetosum ꝛc. Der saure Geschmack, der die Blatt- und Stengelorgane dieser Gewächse auszeichnet, ist zum großen Theil durch das Vorhandensein jenes Salzes in ihrem Zellsafte bedingt. Am leichtesten kann man es aus dem Sauerklee erhalten. Der ausgepreßte, aufgekochte, mit Eiweiß geklärte und filtrirte Saft der Pflanze wird abgedampft, bis Krystalle anfangen sich auszuscheiden. Beim Erkalten krystallisirt dann noch der größte Theil des aufgelösten Salzes, welches durch Wiederauflösen und Umkrystallisiren gereinigt wird. Aus 100 Kilogr. Sauerklee erhält man 50 Kilogr. Saft und aus diesem $^2/_5$ Kilogr. reines Kleesalz. Diese Ausbeute mag aber höchstens die Hälfte von dem in der Pflanze wirklich enthaltenen Salze

betragen, so daß wir also diesen Gehalt zu $1^1/_3$ Procent annehmen können..

Das Kleesalz krystallisirt sehr leicht, ist farblos, luftbeständig, löst sich in 6 Theilen kochendem und 40 Theilen Wasser von 15°. In Alkohol ist es unlöslich. Die wässrige Auflösung schmeckt und reagirt stark sauer. Aus ihrer Eigenschaft, manche Metalloxyde aufzulösen, wodurch auflösliche Doppelsalze von entsprechender Zusammensetzung entstehen, erklärt sich die allgemein bekannte Benutzung des Kleesalzes zur Vertilgung von Dinte- und Rostflecken aus weißen Zeugen. Der Rost besteht nämlich aus Eisenhydroxyd, die Dinte aus gerbsaurem Eisen.

Das neutrale oxalsaure Kalium, $C_2\,O_4\,K_2 + H_2\,O$, erhält man durch Neutralisation von Oxalsäure oder Kleesalz mit kohlensaurem Kalium. Es schmeckt stechend salzig; ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Das oxalsaure Natrium, sowohl das neutrale als das basische sind beide sehr schwer löslich in Wasser.

Das neutrale oxalsaure Ammonium, $C_2\,O_4\,(NH_4)^2 + H_2\,O$, ist in Wasser ziemlich schwer, in Alkohol nicht löslich. Dieses Salz hat außer seiner Anwendung in der analytischen Chemie (s. beim oxalsauren Calcium) ein besonderes Interesse durch die Art seiner Zersetzung beim Erhitzen. Nachdem es nämlich zuerst sein Krystallwasser verloren hat, zersetzt es sich in höherer Temperatur in Kohlensäure, Kohlenoxyd, Ammoniak, Blausäure und einen neuen Körper, das Oxamid, $C_2\,H_4\,N_2\,O_2$. Dasselbe ist ein weißes, in Wasser sehr schwer lösliches, in Weingeist und Aether etwas leichter lösliches Pulver, welches bei der gewöhnlichen Temperatur sich nicht verändert, bei stärkerem Erhitzen aber nur theilweise unverändert sich verflüchtigt, indem ein anderer Theil verschiedene Zersetzungsprodukte liefert, nämlich diejenigen, die sich bei seiner Darstellung bildeten, und außerdem Harnstoff. Durch Säuren oder Alkalien wird es wieder in Oxalsäure und Ammoniak verwandelt. Mit überschüssiger Schwefelsäure erhitzt verwandelt es sich in Kohlensäure und Kohlenoxyd, welche zu gleichen Raumtheilen gasförmig entweichen, und zurückbleibendes schwefelsaures Ammonium. — Saures oxalsaures Ammonium entwickelt bei der trocknen Destillation zuerst Wasser, dann Kohlenoxyd und Kohlensäure ꝛc. und läßt endlich als Rückstand Oxaminsäure, $C_2\,H_3\,NO_3$, ein weißes krystallinisches, in kaltem Wasser schwer lösliches Pulver, welches sich beim Kochen mit Wasser in saures oxalsaures Ammoninm verwandelt.

Oxalsaures Calcium, $C_2\,O_4\,Ca + H_2\,O$. Dies ist dasjenige oxalsaure und wohl überhaupt pflanzensaure Salz, welches in den Gewächsen am allgemeinsten verbreitet vorkommt. An seiner charakteristischen Krystallisation läßt es sich bei mikroskopischer Untersuchung von Pflanzendurchschnitten leicht erkennen. Seine Krystallform ist das Quadratoctaëder und das rechtwinklige vierseitige Prisma, welches sich nicht selten zu langen Nadeln mit octaëdrischer Zuspitzung verlängert. Solche Nadeln findet man in sehr vielen Gewächsen bald einzeln, bald bündelweise vereinigt, so daß sie das ganze Lumen der Zellen ausfüllen. Die Menge

dieses Salzes nimmt in einzelnen Fällen so zu, daß Schleiden in der trocknen Substanz einer Cactus-Art, des Cereus senilis, 85,5 Procent oxalsaures Calcium vorfand. Besonders reichlich ist es auch in der Rhabarber- und vielen andern perennirenden Wurzeln, desgleichen in den Flechten enthalten und gelangt bei deren Verwesung in die Dammerde der Felsen. Auch ist es in der Bierhefe enthalten. — Das Vorkommen von oxalsaurem Calcium in Harnsteinen wurde schon oben erwähnt. Es bildet sowohl Harngries in Form kleiner, mehr oder weniger gefärbter Krystallkörner, als auch eigentliche Harnsteine, welche wegen ihrer unebenen Oberfläche „Maulbeersteine" genannt werden. Auch scheidet sich zuweilen aus normalem Harn, noch häufiger aus solchem, welcher bei unterdrückter Respiration gelassen wird, oxalsaures Calcium ab.

Unter den Eigenschaften des oxalsauren Calciums ist die bemerkenswertheste seine Unlöslichkeit in Wasser. Vermischt man die Auflösung eines Calciumsalzes mit Oxalsäure oder einem löslichen Salze derselben, so schlägt sich oxalsaures Calcium als ein weißes Pulver nieder, welches aus sehr kleinen, nur mikroskopisch erkennbaren, Krystallen besteht. War die Auflösung neutral oder enthielt sie freies Ammoniak, und wurde eine hinreichende Menge von Oxalsäure angewandt, so ist auch die Fällung des Kalkes eine ganz vollständige. Sie erfolgt jedoch nicht oder nur unvollständig, wenn die Auflösung freie Salzsäure oder Salpetersäure enthält, da das oxalsaure Calcium in diesen Säuren löslich ist. Aus der Auflösung in diesen Säuren schlägt es sich durch Neutralisation derselben wieder nieder. Seine Löslichkeit in andern Säuren ist sehr verschieden: freie Oxalsäure löst es nur wenig, Essigsäure fast gar nicht, so daß also der Kalk auch aus einer Auflösung, welche freie Essigsäure enthält, durch Oxalsäure, oder noch besser durch oxalsaures Ammonium, niedergeschlagen werden kann. Die Unlöslichkeit des oxalsauren Calciums in Wasser macht die Oxalsäure zu einem ganz unentbehrlichen Hülfsmittel in der analytischen Chemie, um nämlich Kalk sowohl zu entdecken, als von andern Stoffen, namentlich Magnesia, zu trennen und quantitativ zu bestimmen. Die Verbindung des Magnesiums mit Oxalsäure ist nämlich an und für sich zwar unlöslich, schlägt sich aber nicht nieder, wenn eine Auflösung von Magnesia in Salzsäure mit oxalsaurem Ammonium vermischt wird, weil sich alsdann ein lösliches Doppelsalz von oxalsaurem Ammonium-Magnesium bildet. — Beim Erhitzen des oxalsauren Calciums verliert dasselbe erst über 200° sein Krystallwasser, durch Glühen verwandelt es sich ohne bemerkliche Schwärzung in kohlensaures Calcium, indem Kohlenoxyd nebst etwas Kohlenwasserstoff entweicht.

Von den Aethern der Oxalsäure mag hier noch der Oxalsäure-Aethyläther, Oxaläther, $C_2 O_4 (C_2 H_5)^2$, erwähnt werden. Man stellt ihn dar, indem man in einer tubulirten Retorte ein Gemisch von 3 Theilen entwässerter Oxalsäure und 2 Theilen Alkohol langsam bis auf 100° erwärmt und unter allmäliger Steigerung der Temperatur auf 125—130° den Dampf von noch 2 Theilen absolutem Alkohol in ununterbrochenem Strome auf den Boden der Retorte leitet. Das nach darauf folgender Destillation bei 182—186° übergehende Destillat wird

aufgefangen und durch Rectification gereinigt. Der Oxaläther ist eine farblose gewürzhaft riechende Flüssigkeit von 1,0824 spec. Gew., siedet bei 186°, ist in Aether und Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich, wird durch Wasser aus der alkoholischen Lösung gefällt, zersetzt sich aber mit Wasser in Berührung bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erhitzen rasch in Oxalsäure und Alkohol. Diese Verwandlung wird noch schneller bewirkt durch Alkalien und alkalische Erden. Bei vorsichtigem Vermischen von alkoholischer Kalilösung mit einer Lösung von Oxaläther in Alkohol bildet sich Alkohol und das Kaliumsalz der Aethyloxalsäure, $C_2 O_4 HC_2 H_5$.

§. 102. Was die Anwendung der Oxalsäure betrifft, so ist sie, wie aus den Eigenschaften ihres Calciumsalzes hervorgeht, ein ausgezeichnetes Reagens für Calciumverbindungen. Auch zur Entdeckung und Ausscheidung von Gold kann man sie benutzen, sofern aus einer Auflösung von Chlorgold, welche man mit Oxalsäure kocht, das Gold in metallischen Flittern niedergeschlagen wird (das Chlor des Chlorgoldes, Oxalsäure und Wasser zersetzen sich gegenseitig zu Salzsäure und Kohlensäure). Die technische Benutzung der Oxalsäure in der Kattundruckerei gründet sich auf ihre stark sauren Eigenschaften, vermöge deren sie Metalloxyde (Thonerde, Eisenoxyd ꝛc.) auflöst, ohne zugleich auf die Faser des Zeuges, mit welcher jene Oxyde verbunden sind, nachtheilig zu wirken, wie es Mineralsäuren thun würden.

Daß die Oxalsäure eine nicht geringe Bedeutung für die lebende Pflanze hat, geht schon aus ihrem so häufigen und reichlichen Vorkommen in den Gewächsen hervor. Der durch sie hervorgebrachten Zersetzung von salpetersaurem Calcium wurde schon Erwähnung gethan, in ähnlicher Weise dürfte sie vielleicht auf andere Calciumsalze wirken, so daß die dadurch frei gemachten Säuren sich an anderen Bildungsvorgängen im Pflanzenkörper betheiligen könnten. Ob sie, wie man früher annahm, als die erste Stufenleiter für den organischen Bildungsproceß anzusehen sei, ob sie vielleicht ein Zwischenglied zwischen der Kohlensäure und den Kohlehydraten sei, ist bisher noch nicht nachgewiesen. Allerdings hat Ad. Mayer die Thatsache festgestellt, daß eine Sauerstoffabscheidung aus Pflanzen auch ohne Gegenwart von Kohlensäure stattfinden kann, ob aber dieser Sauerstoff von einer Reduction der Oxalsäure oder anderer organischer Verbindungen herrührt, das muß erst durch weitere Untersuchungen nachgewiesen werden.

Die Bernsteinsäure, $C_4 H_6 O_4$.

§. 103. Dieselbe ist als Produkt der trocknen Destillation des Bernsteins schon seit 2 Jahrhunderten bekannt; ihr anderweitiges Vorkommen und besonders ihre Entstehung als Zersetzungsprodukt anderer organischer Verbindungen wurde aber erst in neuerer Zeit erkannt.

Vorkommen. Die Bernsteinsäure ist bis jetzt in mehreren Pflanzensäften, z. B. im Mohn, Lattich, Wermuth ꝛc. gefunden worden; ferner

findet sie sich in einigen thierischen Flüssigkeiten, unter andern auch im Harn. Hauptsächlich aber ist sie im Bernstein, also in dem Harze nicht mehr existirender Bäume aus der Familie der Coniferen, enthalten. Auch in andern organischen Resten aus der Zeit, wo die Bernsteinbäume existirten, z. B. in einigen Braunkohlen, hat man sie gefunden. Endlich hat man sie auch im Harze und im Terpentin einiger Nadelhölzer gefunden, wobei es zweifelhaft bleibt, ob sie in dem Baume, welcher diese Secrete lieferte, als ein pflanzliches Produkt enthalten war, oder erst durch Zersetzung der Bestandtheile des Terpentins entstand.

Darstellung und künstliche Erzeugung. In dem Bernstein ist die Bernsteinsäure schon fertig gebildet, denn sie läßt sich aus fein pulverisirtem Bernstein sowohl durch Wasser als durch Aether ausziehen. Da sie nun in der Hitze sich unzersetzt verflüchtigen läßt, so beruht darauf ihre Gewinnung aus dem Bernstein, indem man diesen vorsichtig der Destillation unterwirft, welche man unterbricht, wenn ein dickes braunes Oel überzugehen anfängt. Man findet sie in Form unreiner Krystalle im Retortenhalse und in der Vorlage abgesetzt, und einen Theil in dem wässerigen Destillate aufgelöst. Obschon die auf diese Weise gewonnene Menge nur $^1/_{32}$ des angewandten Bernsteins beträgt, so macht sich die Operation doch belohnt durch das zur Bereitung des sogenannten Bernsteinfirnisses dienende in der Retorte zurückbleibende Bernsteincolophonium. Befeuchtet man das Bernsteinpulver vor der Destillation mit $^1/_{20}$ seines Gewichtes Schwefelsäure, so ist die Ausbeute doppelt so groß, also $^1/_{16}$ des angewandten Bernsteins. Nachdem man die rohe Säure zwischen Fließpapier ausgepreßt und aus heißem Wasser umkrystallisirt hat, läßt sie sich vollends reinigen, indem man sie einige Zeit mit Salpetersäure kocht, durch welche die adhärirende braunfärbende und ölige Substanz zerstört wird.

Obschon die Bernsteinsäure sich unter den Produkten der durch Wärme unterstützten, länger fortgesetzten Einwirkung von Salpetersäure auf Stearinsäure und andere Fette findet, und auf diesem Wege sehr rein dargestellt werden kann, so gründet sich doch auf diese Entstehung derselben keine vortheilhafte Bereitungsmethode, ebenso wie auf ihre Bildung bei der Gährung des Zuckers, die bereits früher erwähnt wurde.

Die gewöhnlichste Darstellung der Bernsteinsäure beruht auf der Thatsache, daß äpfelsaures Calcium durch einen Gährungsproceß in bernsteinsaures Calcium umgewandelt wird, und zeigt sich um so vortheilhafter, da sich das äpfelsaure Calcium sehr leicht aus dem Safte der Vogelbeeren darstellen läßt (siehe Aepfelsäure). Von dem rohen äpfelsauren Calcium werden, nachdem es nur mit Wasser ausgewaschen ist, 3 Kilogr. mit 10 Kilogr. Wasser von 40° zu einem Teige angerührt und mit 100 Gramm Preßhefe gleichmäßig gemischt. Statt der Preßhefe nimmt man auch faulenden Käse. Wird das Gemenge andauernd einer Temperatur von 30—40° ausgesetzt, so ist die Gährung schon nach einigen Tagen vollendet. Die nach vollendeter Gährung aus dem Gemische abgeschiedene körnige Substanz, aus einem Gemenge von bernsteinsaurem und kohlensaurem Calcium bestehend, wird mit verdünnter

Schwefelsäure versetzt, bis kein Aufbrausen mehr stattfindet, dann eine noch eben so große wie die verbrauchte Menge Schwefelsäure hinzugesetzt, das Gemisch so lange gekocht, bis das feste Salz keine körnige Beschaffenheit mehr zeigt, und dann filtrirt. Die filtrirte Flüssigkeit, in welcher saures bernsteinsaures Calcium und freie Bernsteinsäure aufgelöst ist, wird bis zur Entstehung einer Krystallhaut abgedampft, concentrirte Schwefelsäure zugesetzt, bis sich kein schwefelsaures Calcium mehr abscheidet; die mit Wasser verdünnte und abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Krystallisation abgedampft, die Krystalle durch Behandlung mit etwas Thierkohle und Umkrystallisiren gereinigt. 3 Theile rohes äpfelsaures Calcium liefern einen Theil reine Bernsteinsäure.

Die Bernsteinsäure scheidet sich aus der wässerigen Lösung in farb- und geruchlosen, säulenförmigen oder rhombischen sechsseitig tafelförmigen Krystallen ab. Sie schmilzt bei 180°, siedet bei 235° und zerfällt dabei in Wasser und ihr Anhydrid, welches als weißer, scharf riechender Dampf entweicht; sie löst sich in 3 Theilen kochendem und in 23 Theilen kaltem Wasser. Die Auflösung reagirt sauer und schmeckt sauer und erwärmend. Auch in Weingeist ist die Bernsteinsäure wenig löslich, noch weniger in Aether. — Das Bernsteinsäure-Anhydrid, $C_4 H_4 O_3$, ist eine weiße Krystallmasse, welche bei 145° schmilzt und bei 250° siedet, in Weingeist löslicher ist als in Wasser, und mit letzterem in Berührung sich wieder in Bernsteinsäure verwandelt. — Zersetzenden Einflüssen leistet die Bernsteinsäure einen großen Widerstand, sie wird daher durch Chlor und Salpetersäure nicht zerstört. Mit überschüssigem Kalihydrat erhitzt, liefert sie unter Freiwerdung von Wasserstoffgas oxalsaures Kalium. — Die Salze der Bernsteinsäure sind meist in Wasser löslich; die an und für sich unlöslichen werden durch Gegenwart von essigsaurem Kalium löslich. Vermöge ihres Verhaltens zum Eisenoxyd dient die Bernsteinsäure als ein vorzügliches Reagens, um Eisenoxyd von andern Basen, namentlich Manganoxydul, zu trennen. Neutrale bernsteinsaure Alkalien geben nämlich mit Eisenoxydsalzen einen blaß braunrothen Niederschlag, in welchem, wenn die Eisenoxydlösung keine freie Säure enthielt und das bernsteinsaure Salz in hinreichender Menge angewandt wurde, alles Eisenoxyd enthalten ist, während das neben dem Eisen in der Auflösung vorhanden gewesene Mangan aufgelöst bleibt.

§. 104. Unter den Derivaten der Bernsteinsäure verdient ganz besondere Beachtung das Asparagin, das Amid der Amidobernsteinsäure, $C_4 H_8 N_2 O_3 + H_2 O$. Dasselbe wurde 1805 von Vauquelin und Robiquet im Spargel entdeckt (daher der Name), und später als identisch mit einem schon früher bekannt gewesenen krystallisirbaren Bestandtheile der Althäawurzel erkannt. Sein Vorkommen in perennirenden Wurzeln, Wurzelknollen und unterirdischen Stolonen ist ein sehr allgemeines. Es findet sich ferner in den Keimen des Getreides, und besonders in dem jungen Kraute der Wicken und andern, zur Familie der Leguminosen gehörigen Pflanzen. Dieses Vorkommen ist darum so interessant, weil das Asparagin danach als eine von den Verbindungen

erscheint, in welche sich das Legumin der Samen beim Keimen und der weitern Entwickelung der Pflanzen umwandelt. Besonders häuft sich das Asparagin in den im Dunkeln keimenden Pflanzen an. Die Wickenkeime enthalten vor der Blüthezeit ziemlich viel Asparagin; während der Blüthezeit vermindert sich die Menge desselben wieder und verschwindet ganz, wenn die Samen zur Reife gelangen. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, daß es wiederum zur Hervorbringung neuen Legumins verwendet werde. Weiteres hierüber, sowie über das in neuerer Zeit viel mit dem Asparagin zusammen vorkommend gefundene Leucin wird bei den Eiweißstoffen anzuführen sein, zu denen diese beiden Amide in sehr enger Beziehung stehen. Die Darstellung des Asparagins aus den Wicken geschieht auf folgende Weise: wenn das Kraut etwa die Höhe von 1—2 Fuß erreicht hat, so wird es abgemäht, der Saft abgedampft, nach einiger Zeit von dem ausgeschiedenen Eiweiß abfiltrirt, die Abdampfung bis zur Syrupsconsistenz fortgesetzt; es scheidet sich dann nach einiger Zeit eine reichliche Menge von Asparaginkrystallen ab, welche durch Auflösen in Wasser, Behandlung mit Thierkohle und Umkrystallisiren aus der heißen Auflösung gereinigt werden. Die Ausbeute an reinem Asparagin beträgt $1^1/_2$ Procent von dem Gewichte der angewandten Wicken. — Das Asparagin krystallisirt leicht, und zwar in farblosen, luftbeständigen, rectangulären Octaëdern; es ist geruchlos, schmeckt kühlend fade, schwach ekelerregend, löst sich bei der gewöhnlichen Temperatur in etwas über 50 Theilen, viel leichter in heißem Wasser, sehr wenig in absolutem Alkohol, nicht in fetten und ätherischen Oelen. Die Auflösung reagirt schwach sauer; es verbindet sich direct mit einigen Basen und Säuren. Durch Auflösen in rauchender Salpetersäure wird das Asparagin in Aepfelsäure umgewandelt (s. diese). Nachdem die Entwickelung des Stickstoffgases (welches stets unter dem zersetzenden Einflusse der salpetrigen Säure auf Ammoniak- oder Amid-Verbindungen frei wird) aufgehört hat, wird die Salpetersäure nebst der frei gemachten Aepfelsäure durch kohlensaures Calcium neutralisirt, die Auflösung der Calciumsalze mit äpfelsaurem Blei vermischt und der Niederschlag mit kochendem Wasser behandelt: das äpfelsaure Blei bleibt dabei im zusammengebackenen harzähnlichen Zustande zurück. — Unter dem Einflusse starker Basen, starker Säuren oder höherer Temperatur, ebenso beim Kochen mit Wasser, zersetzt sich das Asparagin in Ammoniak und Amidobernsteinsäure oder Asparaginsäure, $C_4 H_7 NO_4$. Auch sie zersetzt sich ebenso wie das Asparagin unter dem Einflusse von salpetriger Säure so, daß unter Freiwerdung von Stickstoffgas Aepfelsäure gebildet wird. Diese Säure ist in der Rübenzuckermelasse enthalten und entsteht auch beim Kochen von Eiweißstoffen mit verdünnter Schwefelsäure.

§. 105. Außer den genannten Säuren gehören noch folgende in diese Reihe:

Die Malonsäure, $C_3 H_4 O_4$. Dieselbe bildet sich bei vorsichtiger Oxydation der Aepfelsäure mit saurem chromsaurem Kalium, bildet große blättrige Krystalle, ist leicht löslich in Weingeist und Alkohol, siedet bei 132° und zerfällt bei höherer Temperatur in Kohlensäure und Essigsäure.

Sie selbst sowie verschiedene Derivate entstehen ferner bei der Zersetzung von Derivaten der Harnsäure. So z. B. bildet sich die Mesoxalsäure, $C_3 H_2 O_5$, bei längerem Kochen des alloxansauren Baryums mit viel Wasser.

Die **Brenzweinsäure**, $C_5 H_8 O_4$, entsteht bei der trocknen Destillation der Weinsäure, aus welcher man sie erhält, wenn man dieselbe mit dem gleichen Gewichte Bimstein destillirt und zum Krystallisiren abdampft. Die Krystalle sind farb- und geruchlos, schmecken sehr sauer, sind leicht in Wasser und Weingeist löslich, schmelzen bei 112° und sieden bei 190°, bei welcher Temperatur sie theilweise in das Anhydrid und Wasser zerfallen. — Die **Amidobrenzweinsäure** (**Glutaminsäure**), $C_5 H_9 NO_4$, findet sich neben der Asparaginsäure in der Rübenzuckermelasse, bildet sich auch beim Kochen von Eiweißstoffen mit verdünnter Schwefelsäure.

Die **Adipinsäure**, $C_6 H_{10} O_4$, entsteht ebenso wie die folgenden Säuren dieser Reihe bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Fette oder Fettsäuren. Am besten erhält man sie durch Kochen der Sebacinsäure mit Salpetersäure und Umkrystallisiren aus Wasser, um sie von der gleichzeitig gebildeten Bernsteinsäure zu trennen.

Die **Korksäure**, $C_8 H_{14} O_4$, entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf die Cuticularsubstanz der Pflanzen, mit welcher der Hauptbestandtheil des Korkes, überhaupt der korkige Theil der Baumrinden, identisch ist. Neben Bernsteinsäure bildet sie sich auch aus der Stearinsäure und Palmitolsäure, wenn diese mit Salpetersäure eine Zeit lang erhitzt werden. Sie ist in kaltem Wasser schwer, in kochendem leicht löslich, und scheidet sich aus dieser Auflösung in großen Nadeln oder Tafeln ab. Mit Barythydrat erhitzt giebt sie Heptylwasserstoff. — **Sebacinsäure**, $C_{10} H_{18} O_4$, erhält man durch Kochen von Wallrath oder Stearinsäure mit Salpetersäure. — Die bis jetzt nicht künstlich dargestellte **Roccellsäure**, $C_{17} H_{32} O_4$, kommt in einer Flechte, der Roccella tinctoria, vor und wird aus dieser durch Alkohol und Aether ausgezogen.

§. 106. Eine dritte dieser Gruppe angehörende Reihe von Säuren hat die Zusammensetzung $C_n H_{2n-4} O_4$. In derselben Weise, wie sich die vorhergehenden Säuren von den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe ableiten, können diese von den Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe hergeleitet werden. Hierher gehören:

Die **Fumarsäure**, **Paramaleïnsäure**, **Flechtensäure**, $C_4 H_4 O_4$. Diese Säure wurde zuerst in der Fumaria officinalis entdeckt; später ward ihre Identität mit der schon länger bekannten, durch trockene Destillation der Aepfelsäure erhaltenen, Paramaleïnsäure sowie mit der im isländischen Moos gefundenen Flechtensäure nachgewiesen. Außer in den genannten Pflanzen findet sie sich in Glaucium luteum, Corydalis bulbosa und mehreren Pilzen. Ihre Darstellung aus dem Kraute des Erdrauchs geschieht, indem man den geklärten Saft desselben bis zur dünnen Syrupsconsistenz verdampft, diesen noch heiß mit etwas Salzsäure vermischt und das Gemisch dann einige Zeit an einem kühlen

Orte stehen läßt; es scheidet sich die Säure in braunen harten Krystallen ab, welche durch Umkrystallisiren und Behandlung mit Thierkohle gereinigt farblos werden und 0,156 Procent des frischen Krautes betragen. — Aus der Aepfelsäure stellt man die Fumarsäure dar, indem man jene längere Zeit einer Temperatur von 150° aussetzt, wobei die Fumarsäure als feste Masse zurückbleibt. — Die Fumarsäure scheidet sich aus der wässerigen Lösung in farblosen Krystallen ab. Ihr Schmelzpunkt liegt nahe bei der Temperatur, bei welcher sie sich verflüchtigt, nämlich über 200°. Bei der Sublimation zersetzt sie sich nur theilweise in Wasser und Maleïnsäure-Anhydrid. Zu ihrer Auflösung erfordert sie gegen 220 Theile Wasser von gewöhnlicher Temperatur, in heißem Wasser ist sie weit löslicher; die Auflösung schmeckt und reagirt stark sauer.

Maleïnsäure, isomer mit der Fumarsäure, bildet sich beim Erhitzen dieser letzteren; am leichtesten aber gewinnt man sie aus der Aepfelsäure, indem man diese bei einer schnell auf 200° gesteigerten Hitze der Destillation unterwirft; die zuerst übergegangene Flüssigkeit ist eine fast reine Auflösung von Maleïnsäure und liefert durch Abdampfen und Erkalten Krystalle, welche durch Umkrystallisiren vollständig gereinigt werden. Unter 200° bildet sich neben der Maleïnsäure viel Fumarsäure. — Die Maleïnsäure krystallisirt in farblosen Prismen, schmilzt bei 130° und erstarrt beim Erkalten zu einer perlmutterglänzenden strahligen Krystallmasse; sie siedet bei 160° und zerfällt dabei in ihr Anhydrid und Wasser. Wird sie nur bis etwas über ihren Schmelzpunkt längere Zeit erhitzt, so verwandelt sie sich in krystallisirte Fumarsäure, welche dann bis 200° erhitzt werden kann ohne zu schmelzen. Auch durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird sie in Fumarsäure übergeführt. Maleïnsäure löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 1 bis 2 Theilen Wasser. Die Auflösung reagirt und schmeckt stark sauer; der Geschmack ist zugleich kratzend, zusammenziehend, ekelerregend.

Itaconsäure, $C_5 H_6 O_4$, bildet sich bei der Destillation von Citronensäure; hierbei bildet sich zuerst Aconitsäure (siehe später), dann destillirt bei weiterem Erhitzen eine Flüssigkeit über, welche sich zuerst zu gelben Tropfen, dann zu einer festen Masse verdichtet. Löst man dieses Destillat in seinem sechsfachen Volum Wasser auf, so erhält man beim Verdunsten der Auflösung Krystalle der Itaconsäure, welche sich durch Auflösen in Aether oder Alkohol reinigen lassen. Die Krystalle sind farblose Rhombenoctaëder, die bei 161° schmelzen. Durch nochmalige Destillation geht sie in Citraconsäure-Anhydrid über, aus dem sich beim Behandeln mit Wasser sowie an feuchter Luft die isomere Citraconsäure bildet, welche bei 100° langsam wieder in Itaconsäure übergeht. Wird die Citraconsäure längere Zeit mit Salpetersäure gekocht, so bildet sich die ebenfalls isomere Mesaconsäure.

Fünfte Gruppe.

Dreisäurige Alkohole, $C_n H_{2n+2} O_3$.

Die hierher gehörenden Alkohole leiten sich von den Sumpfgas-Kohlenwasserstoffen ab, indem drei Wasserstoffatome derselben durch ebensoviel Moleküle Hydroxyl vertreten sind. Wir kennen bis jetzt nur einen dieser Alkohole, der aber in hohem Grade unsere Beachtung in Anspruch nimmt.

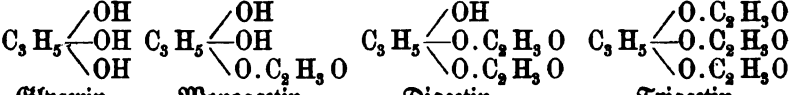
Das Glycerin, $C_3 H_8 O_3$.

§. 107. Das Glycerin ist zuerst durch Scheele als ein bei der Bereitung der Seifen und Pflaster sich bildendes Zersetzungsprodukt der Fette bekannt geworden. Behandelt man bei erhöhter Temperatur eines der gewöhnlichen Fette mit einer Alkalilösung oder mit Kalkmilch, oder überhaupt mit einer starken Basis unter Mitwirkung von Wasser, so zerfällt das Fett in eine mit der Basis zu einem Salze (Seife, Pflaster) vereinigt bleibenden Fettsäure und in Glycerin, welches in dem Wasser gelöst ist. Die Darstellung des Glycerins geschieht durch Verseifung eines leicht verseifbaren Fettes oder Oeles (z. B. Baumöl) mittelst Bleioxyd, da das so gewonnene Pflaster in Wasser unlöslich ist und daher das dabei gebildete Glycerin durch Auswaschen mit Wasser leicht abgeschieden werden kann. Auf 3 Theile des Fettes nimmt man nicht weniger wie 2 Theile fein geriebenes Bleioxyd; letzteres wird mit seinem halben Gewichte Wasser angerührt und zu dem auf 180° erwärmten Fette in kleinen Portionen nach und nach hinzugefügt, indem man unter Erhaltung dieser Temperatur darauf achtet, daß jedesmal die vorherige Portion aufgelöst und das beigemengte Wasser verdampft ist, ehe man eine neue einträgt; sobald die letzte Portion aufgelöst ist, fügt man noch etwas Wasser hinzu, rührt die Masse gut um und erhält sie dann noch so lange warm, bis das Pflaster sich von der wässerigen Flüssigkeit gehörig geschieden hat; letztere wird durch Schwefelwasserstoffgas, welches man hindurchleitet, von dem dabei aufgelösten Bleioxyd befreit, und die von dem Schwefelblei abfiltrirte Glycerinlösung im Wasserbade verdunstet. Auch aus den wässerigen Lösungen, welche bei der gewöhnlichen Seifenfabrikation und bei der Verseifung der Fette mittelst Kalk zum Behufe der Stearinsäurefabrikation abfallen, läßt sich durch entsprechende Reinigungsoperationen Glycerin rein darstellen. Bei der Verseifung der Fette mittelst überhitzten Wasserdampfes findet sich Glycerin im Destillate, und kann aus diesem gewonnen werden. — Künstlich läßt sich das Glycerin aus Jodallyl darstellen, indem man dieses in Bromallyl umwandelt, dieses in Essigsäure löst, mit essigsaurem

Silber mengt, das Gemisch längere Zeit einer Temperatur von 125° aussetzt und das so entstandene Essigsäureglycerid durch Kalilauge verseift. — Frei von färbenden, durch Einwirkung der Luft bei der Verdampfung sich bildenden Beimischungen erhält man das Glycerin, wenn man zum Abdampfen der wässerigen Lösung sich des luftleeren Raumes bedient; es erscheint dann in möglichst getrocknetem Zustande als ein vollkommen farb- und geruchloser Syrup von 1,261 spec. Gew. (bei 17,5°) und ausgezeichnet durch rein süßen Geschmack (daher auch der Name Oelsüß). In Wasser und Alkohol ist es in allen Verhältnissen löslich, in Aether unlöslich. Aus der Luft zieht es Feuchtigkeit an. Bei — 40° wird es zu einer festen gummiähnlichen Masse; unter gewissen Umständen kann es in der Kälte zu einer festen Krystallmasse erstarren, welche bei + 7° wieder schmilzt. Von seiner Eigenschaft, pflanzliche und thierische Gewebe zu tränken und sich mit den Zellflüssigkeiten zu einer klaren Lösung zu mischen, ohne daß es an der Luft verdunstet, macht man mehrfache Anwendung, u. a. um mikroskopische Präparate darin aufzubewahren, welche dadurch freilich leicht zu durchsichtig werden. Viele Salze lösen sich in Glycerin, die meisten werden aber aus dieser Lösung durch Alkohol wieder gefällt. Kali- und Natronhydrat sind gleichfalls in Glycerin löslich, auch Baryt, Strontian und Kalk, in geringer Menge selbst Bleioxyd; die genannten alkalischen Erden werden aus ihrer Lösung in Glycerin durch Kohlensäure nicht gefällt. Jod löst sich in Glycerin, Chlor und Brom gleichfalls, jedoch unter Wärmeentwickelung und mit Zersetzung. Mit Salpetersäure gekocht giebt es Kohlensäure und Oxalsäure; durch ein kaltes Gemisch von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure wird es in eine Nitroverbindung umgewandelt. Mit oxydirenden Gemischen, z. B. Schwefelsäure und Braunstein oder Schwefelsäure und chromsaurem Kalium, erwärmt, giebt es Kohlensäure und Ameisensäure. Bis 150° läßt sich das Glycerin erhitzen, ohne Wasser abzugeben oder sich sonst zu verändern; es verflüchtigt sich dabei in geringem Grade unter Entwickelung eines an Lein erinnernden Geruches; stärker erhitzt destillirt ein Theil über, während ein geringerer Theil zersetzt wird; zuletzt findet die Zersetzung der rückständigen Masse unter starkem Aufschäumen sehr lebhaft statt, indem sich reichlich Acrolein- und Acrylsäure-Dämpfe entwickeln. Der Geruch dieser Dämpfe ist charakteristisch für die trockene Destillation der gewöhnlichen Fette (Lichtschnuppe), im Gegensatz zu den flüchtigen Zersetzungsprodukten, welche aus den Fettsäuren beim Erhitzen entstehen. Mit überhitzten Wasserdämpfen läßt es sich unzersetzt destilliren. Durch Erhitzen mit wasserentziehenden Substanzen wird es in Acrolein übergeführt. Mit Hefe und Wasser in Berührung geht es allmälig in Propionsäure über, mit faulem Käse und Kreide giebt es Aethylalkohol und Buttersäure; daß es sich auch unter den Produkten der alkoholischen Gährung befindet, wurde schon beim Alkohol erwähnt.

§. 108. Von besonderer Wichtigkeit sind die Verbindungen des Glycerins mit den Säuren. Solche Verbindungen kommen theils im Thier- und Pflanzenkörper vor, theils lassen sie sich künstlich darstellen,

indem man Glycerin mit den Säuren einfach zusammenbringt, oder das Gemisch in einem zugeschmolzenen Glasrohre einer erhöhten Temperatur aussetzt, oder die Aethyläther der betreffenden Säure mit Glycerin zersetzt, oder auch Salzsäuregas auf ein Gemisch der Säure mit Glycerin wirken läßt. Man nennt alle diese Verbindungen **Glyceride**, und unterscheidet **Mono-, Di- und Tri-Glyceride**, je nachdem mit einem Molekül Glycerin 1, 2 oder 3 Moleküle Säure verbunden sind. Daß diese 3 verschiedenen Glyceride möglich sind, erklärt sich daraus, daß das Glycerin ein dreisäuriger Alkohol ist, also 3 Hydroxylmoleküle enthält, deren Wasserstoffatome nach einander durch eine einwerthige Atomgruppe vertreten werden können, so daß die Glyceride also dieselbe Constitution haben wie alle übrigen zusammengesetzten Aether. Die Zusammensetzung ergiebt sich aus folgenden Formeln für die Glyceride der Essigsäure:



Glycerin Monoacetin Diacetin Triacetin

Was die allgemeinen Eigenschaften der Glyceride betrifft, so werden wir dieselben bei den Fetten gleich näher zu erörtern haben. Es genüge hier vorläufig zu erwähnen, daß sie durch Einwirkung starker Basen, desgleichen durch starke Salzsäure, auch durch überhitzten Wasserdampf von über 220° in Säure und Glycerin zersetzt werden; die erstere Art der Zersetzung angewandt auf Fette heißt **Verseifung**. Glyceride mit flüchtigen Säuren geben mit Weingeist und Schwefelsäure destillirt den Aethyläther jener Säure. — Aehnlich den übrigen Alkoholen giebt auch das Glycerin mit Säuren Aethersäuren. So entsteht die **Glycerinschwefelsäure**, $C_3H_5(OH)^2HSO_4$, beim Zusammenbringen von Glycerin mit dem doppelten Gewichte concentrirter Schwefelsäure. Die **Glycerinphosphorsäure**, $C_3H_5(OH)^2PO_4H_2$, welche sich beim Auflösen von geschmolzener Phosphorsäure in Glycerin bildet, findet sich als **Lecithin** in der Gehirnsubstanz, im Nervenmark, Eidotter, den Blutkörperchen ꝛc. — Das **Chlorhydrin**, $C_3H_7ClO_2$, ist eine ölartige bei 227° siedende Flüssigkeit; man erhält sie, indem man mit Salzsäuregas gesättiges Glycerin längere Zeit auf 100° erhitzt, mit kohlensaurem Kalium sättigt und mit Aether auszieht; nach dem Verdunsten des Aethers bleibt das Chlorhydrin zurück. Es löst sich in Wasser, hat einen angenehm erfrischenden Geruch und schmeckt scharf. Mit Natriumamalgam geht es in Propylenalkohol über. **Dichlorhydrin**, $C_3H_6Cl_2O$, eine neutrale ätherisch riechende, bei 178° siedende ölige Flüssigkeit, entsteht, wenn die Auflösung von Glycerin in rauchender Salzsäure längere Zeit einer Temperatur von 100° ausgesetzt wird. Bei Einwirkung wässeriger Alkalien geht diese Verbindung in **Epichlorhydrin**, C_3H_5ClO, eine dem Chloräthyl ähnliche Flüssigkeit über.

Von den zusammengesetzten Aethern des Glycerins verdient das seit einiger Zeit seiner Explodirbarkeit wegen sehr viel angewandte und bekannte **Nitroglycerin, Salpetersäure-Glycerinäther**, $C_3H_5(O.NO_2)^3$, besondere Erwähnung. Es entsteht, wenn Glycerin

tropfenweise in ein gut abgekühltes Gemisch von concentrirter Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure eingetragen und das Gemisch darauf in Wasser gegossen wird. Es ist eine farblose Flüssigkeit, schwerer als Wasser, krystallisirt in der Kälte in langen Nadeln, schmeckt brennend süß und ist sehr giftig. Bei sehr vorsichtigem Erwärmen verflüchtigt es sich über 100° unzersetzt, langsam erwärmt verpufft es wie Schießpulver, bei schnellem Erhitzen aber sowie durch Schlag oder Stoß explodirt es mit furchtbarer Heftigkeit. Es zerfällt dabei in Kohlensäure, Wasser, Untersalpetersäure und Stickstoff. Da sich aus 1 Volumen desselben 1298 Vol. Gase entwickeln, und da diese sich dabei noch um das Achtfache, also auf 10384 Vol. ausdehnen, während Pulver nur 800 Vol. giebt, so erklärt sich hieraus seine Wirkung. Der großen Gefährlichkeit wegen vermischt man das Nitroglycerin oder Sprengöl mit $^1/_3$ Kieselguhr. Der so erhaltene Dynamit hat noch immer eine achtmal größere Kraft als Pulver, und hat vor dem Nitroglycerin den Vorzug, daß er nicht durch Stoß oder Schlag, sondern nur durch künstliche Entzündung vermittelst einer besonders construirten Zündschnur zum Explodiren gebracht werden kann.

Die Fette.

§. 109. Die wichtigsten Verbindungen des Glycerins sind die schon zu wiederholten Malen erwähnten Fette, deren allgemein verbreitetes Vorkommen, verbunden mit ihrer so großen Wichtigkeit für den Ernährungsproceß eine eingehendere Besprechung nothwendig macht. Bevor wir zu der speciellen Beschreibung derselben schreiten, wird es angemessen sein, einige allgemeine Bemerkungen über die ganze Gruppe vorauszuschicken.

Das auf den Aggregatzustand bezügliche Verhalten, welches die Fette bei gewöhnlicher Temperatur darbieten, bedingt ihre Unterscheidung in feste (Talgarten), halbfeste (Butter- und Schmalzarten) und flüssige (fette Oele). Um diese Verschiedenheit richtig zu würdigen, müssen wir zunächst beachten, daß diese Stoffe, wie sie unmittelbar aus einer Pflanze oder einem thierischen Körper gewonnen werden, keine einfachen Verbindungen sind, sondern Gemenge verschiedener Fettarten, und daß der Grad der Consistenz und die Schmelztemperatur der letzteren von ihrer Zusammensetzung mehr oder weniger abhängig ist. Bei denjenigen Einzelfetten, welche nach derselben allgemeinen Formel zusammengesetzt sind, ist der Grad der Consistenz und die Schmelztemperatur im Allgemeinen erhöht nach Maßgabe der vermehrten Zahl der Kohlenstoffatome in der betreffenden Fettsäure. Neben der Reihe der eigentlichen Fettsäuren finden wir unter den Fetten ganz besonders Verbindungen der Oelsäure; die aus dieser hervorgehenden Fette sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, und von ihrer relativen Menge in einem natürlichen Fettgemische ist hauptsächlich dessen Consistenzgrad abhängig. — Die Fette besitzen in flüssigem Zustande das Vermögen, sich gegenseitig nach allen Verhältnissen

aufzulösen, die festen lassen sich daher auch in jedem Verhältniß zusammenschmelzen. Die Schmelztemperatur der festen Fette steigt bei den wenigsten über 70°, und kann sich bei einem und demselben Fette durch länger andauernde Einwirkung eines erhöhten Temperaturgrades, ebenso wie durch rascheres oder langsameres Abkühlen ändern, z. B. beim Stearin aus Hammeltalg von 52° auf 69,7°, bei Gemischen verschiedener Fette ist sie keineswegs das arithmetische Mittel der Schmelztemperatur der einzelnen Gemengtheile; im Allgemeinen kann man annehmen, daß die Schmelztemperatur solcher Gemische niedriger ist, als dem arithmetischen Mittel entspricht. Der Uebergang aus dem festen Zustande in den flüssigen oder umgekehrt findet in der Regel durch alle Zwischenstufen der Consistenz hindurch statt, während dies bei den festen Fettsäuren nicht der Fall ist. Ein solcher halbflüssiger Zustand kann auch bedingt sein durch das Verhältniß der Mischung eines festen Fettes mit einem flüssigen, wie dies bei den natürlichen Fettgemischen in allen Abstufungen der Fall ist. Läßt man ein flüssiges Fettgemisch erkalten, so scheidet sich gewöhnlich ein fester Theil, und zwar nicht selten krystallinisch davon ab, von welchem der flüssige abgegossen wird. Bei manchen fetten Oelen bedarf es einer Temperaturerniedrigung weit unter 0°, um eine solche Sonderung zu bewirken, während aus anderen schon über 0° feste Theile in der allgemein bekannten Weise sich abscheiden. Eine solche Abscheidung kann sich so weit steigern, daß der flüssig gebliebene Theil von dem erstarrten mechanisch fest eingeschlossen ist, und daher nicht mehr davon abfließt, wenn man das Gefäß umkehrt. In dem Grade der gegenseitigen Verschiebbarkeit der Theile bieten die fetten Oele bei der gewöhnlichen Temperatur dasjenige Verhalten dar, was man als ölige Consistenz bezeichnet, im Gegensatz zu den leichtbeweglichen Flüssigkeiten. Durch Erwärmung steigert sich die Leichtflüssigkeit so, daß sie bei manchen diejenige des Wassers erreicht.

Die Fette sind, im Gegensatze zu den ätherischen Oelen, nicht flüchtig, erleiden vielmehr unter dem Einflusse erhöhter Temperatur einen mehr oder weniger tief eingreifenden Zersetzungsproceß; diese Zersetzung geht schon weit unterhalb des Temperaturgrades vor sich, wobei die Erscheinungen des Kochens eintreten, und giebt sich durch Entwickelung übelriechender Dämpfe zu erkennen. Unter den Produkten der trocknen Destillation lassen sich diejenigen unterscheiden, welche aus der Fettsäure hervorgehen, und diejenigen, welche sich durch Zersetzung der Fettbasis (also des Glycerins) bilden. Das nähere Verständniß dieser je nach der Fettart und dem angewandten Temperaturgrade vielfach sich modificirenden Verhältnisse geht aus den besonderen Eigenthümlichkeiten der einzelnen Fette hervor.

Der Geruch, durch welchen manche natürlich vorkommende Fettgemische theils ursprünglich, theils nachdem sie gewisse Veränderungen, z. B. beim Ranzigwerden, erlitten haben, sich auszeichnen, rührt immer von Beimengungen solcher Körper her, welche sich schon bei gewöhnlicher Temperatur partiell verflüchtigen, z. B. von ätherischen Oelen, oder niedrigen Gliedern der Fettsäurereihe. Solche Beimengungen können

durch geeignete Mittel nicht selten vollständig entfernt, und übelriechende Fette also geruchlos gemacht werden, z. B. durch Behandlung mit Kohle, durch Auswaschen mit schwachen Laugen ꝛc.

Im reinen Zustande sind die Fette farblos; die gewöhnlich schwach gelbliche, zuweilen auch intensivere Färbung, welcher wir bei manchen begegnen, ist durch besondere meistens nur in kleiner Menge vorhandene Farbstoffe bedingt, welche sich in dem Fette gelöst befinden, und durch geeignete Bleichungsmittel zerstört werden können. Die Geneigtheit der Fette, gewisse Farbstoffe aufzunehmen und andern Flüssigkeiten, in denen sie sich gelöst befinden, zu entziehen, benutzen wir häufig zur künstlichen Färbung, z. B. der Butter, desgleichen der Pomaden, Haaröle ꝛc.

Die Fette sind in Wasser unlöslich, ein gewisser mehr oder minder gesteigerter Grad von Löslichkeit derselben in Wasser kann aber durch die Gegenwart von Alkalien, Seifen und anderen Stoffen, welche zugleich eine chemische Einwirkung auf sie ausüben, vermittelt werden. Der Grad ihrer Löslichkeit in Alkohol ist sehr verschieden: im Allgemeinen sind sie in kaltem Alkohol schwer löslich, manche in heißem Alkohol bemerklich leichter als in kaltem, einige, z. B. das Ricinusöl, auch in kaltem ziemlich leicht löslich.

Zu den vorzüglichsten Lösungsmitteln der Fette gehört der Aethyläther, ferner flüchtige Oele (in der weiteren Bedeutung des Wortes, so daß es auch gewisse Aetherarten, Benzol und ähnliche Verbindungen in sich begreift), Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Elaylchlorür und überhaupt die Mehrzahl der im Wasser unlöslichen oder schwerlöslichen Flüssigkeiten. Zur Trennung der Fette von begleitenden Substanzen wendet man bald die eine bald die andere von jenen Flüssigkeiten als Lösungsmittel an; bisher bediente man sich meistens des Aethyläthers, ohne immer die Irrthümer genügend zu beachten, welche daraus hervorgehen, daß auch andere organische und unorganische Stoffe in demselben löslich sind.

Die fetten Oele lassen sich durch manche wässerige Lösungen in denjenigen eigenthümlichen Zustand der feinen Vertheilung und des Getrenntbleibens der einzelnen Partikelchen versetzen, wodurch ein milchiges Gemisch entsteht. Ein solches Gemisch heißt Emulsion; es erscheint, wenn auch das Oel selbst und die wässerige Flüssigkeit farblos sind, aus leicht begreiflichen optischen Gründen weiß und um so undurchsichtiger, je feiner die Fettpartikelchen und je größer ihrr Menge. Ein allgemein bekanntes Beispiel solcher emulsiver Gemische ist die Milch; ähnliche Gemische kommen auch in Pflanzen vor, und lassen sich durch Schütteln eines fetten Oeles mit eiweißhaltigen Lösungen darstellen.

Gegen einzelne feste unorganische Stoffe, z. B. Phosphor, manche Chlormetalle, basische Kupfersalze, dienen die flüssigen Fette als Lösungsmittel, und ebenso verhalten sie sich zu vielen namentlich sauerstoffarmen organischen Verbindungen; unter diesen sind manche, mit welchen sich feste und flüssige Fette nach allen Verhältnissen zusammenschmelzen lassen.

In der Geneigtheit, an festen Oberflächen zu adhäriren und in poröse feste organische und unorganische Körper einzudringen, rivalisiren

die Fette mit andern Flüssigkeiten; es beruht darauf das eigenthümliche Verhalten, welches sie darbieten beim Hervorbringen von Fettflecken, und ebenso auch die mechanischen Mittel, welche man zum Entfernen von Fettflecken anwendet, indem man diese mit nassem Thonbrei bestreicht, und denselben darauf abtrocknen läßt; desgleichen die entfettende Wirkung von Magnesia, Stärke und anderen fein vertheilten Stoffen, welche das Fett leicht aufsaugen.

Das specifische Gewicht der Fette und fetten Oele beträgt meistens zwischen 0,91 und 0,95, ist also geringer als dasjenige des Wassers, auf welchem sie bekanntlich schwimmen. Man kann es in einzelnen Fällen benutzen, um die Verfälschung eines werthvollen Oeles mit einem minder werthvollen, z. B. des Ricinusöls von 0,954 spec. Gew. mit Baumöl von 0,91 spec. Gew. zu erkennen. Bei solchen specifischen Gewichtsbestimmungen ist die Temperatur besonders zu beachten, da die Oele beim Erwärmen sich verhältnißmäßig stark ausdehnen (ungefähr $^1/_{1200}$ ihres Volumens für jeden Grad des hunderttheiligen Thermometers).

Von den übrigen physikalischen Beziehungen der Fette ist noch ihr geringes Elektricitäts- und Wärmeleitungsvermögen zu erwähnen; letzteres ist von besonderer Bedeutung für die Wärmeökonomie des Thierkörpers, welcher in den Fettablagerungen, namentlich an den äußern Körpertheilen, ein sehr wirksames Schutzmittel gegen den Wärmeverlust besitzt.

§. 110. Der chemischen Zusammensetzung nach lassen sich die Fette im Allgemeinen ansehen als Verbindungen der Fettsäuren mit Glycerin; einige Fette oder denselben wenigstens sehr nahe stehende Verbindungen enthalten kein Glycerin, sondern sind zusammengesetzte Aether. Der Hauptbestandtheil des Wallraths z. B. ist Palmitinsäure-Cetyläther, und im Wachse ist neben Cerotinsäure Palmitinsäure-Myricyläther enthalten. In der weitesten Ausdehnung des Begriffes Fett lassen sich auch Verbindungen dazu rechnen, welche überhaupt nicht jenen Zusammensetzungstypus haben, sondern nur in dem allgemeinen physikalischen Charakter und durch die Art ihres gemeinschaftlichen Vorkommens mit Stoffen jener Kategorie sich denselben anschließen, z. B. die höheren Glieder der Alkoholreihe, welche im Wallrath enthalten sind. Seitdem man das Glycerin als einen dreisäurigen Alkohol erkannt und die Bedingungen kennen gelernt hat, durch welche Verbindungen desselben mit den Fettsäuren dargestellt werden können, ist der Weg eröffnet worden, um auch fettartige Verbindungen herstellen zu können, die nicht in den natürlichen Fettgemischen vorkommen. — Was die in den Fetten enthaltenen Fettsäuren betrifft, so finden wir in ihnen besonders die eigentlichen Fettsäuren der Reihe $C_n H_{2n} O_2$; außer diesen aber ganz besonders noch die der Reihe $C_n H_{2n-2} O_2$ angehörende Oelsäure. — Die Zersetzung der Fette in Fettsäure und Glycerin kann durch verschiedene Ursachen bewerkstelligt werden. Im lebenden Körper findet sie statt unter dem Einflusse gewisser Fermentationswirkungen, z. B. beim Keimen öliger Pflanzensamen. Zu den am längsten bekannten Zersetzungsmitteln gehören diejenigen, welche beim Verseifungsprocesse wirksam sind,

nämlich Alkalien und andere starke Basen. Diese Art der Zersetzung erinnert ganz an das Verhalten anderer zusammengesetzter Aether; werden letztere der (gewöhnlich durch Erwärmen des Gemisches gesteigerten) Einwirkung einer Alkalilösung unterworfen, so bildet sich das Alkalisalz der dem Aether zu Grunde liegenden Säure und der betreffende Alkohol. Ebenso geht durch Einwirkung wässeriger Gemische starker Basen auf ein Fett die in diesem enthaltene Fettsäure an die Basis über und bildet damit eine seifenartige Verbindung, während das Glycerin dabei frei wird. Die gewöhnlichen Seifen sind Verbindungen von Kali oder Natron mit Fettsäuren; man wendet die Bezeichnung Seife aber auch auf die Verbindungen mit Kalk und anderen unorganischen Basen an. Bei der Verseifung mit Kalk, welche hauptsächlich geschieht, um aus der so gewonnenen Kalkseife nachher die Fettsäure abzuscheiden, wie es besonders zum Zweck der Fabrikation von Stearinkerzen geschieht, läßt man vortheilhaft den Kalk bei einer Temperatur von 182° (entsprechend einem Drucke von 10 Atmosphären) auf das Gemisch von Fett und Wasser einwirken; in sehr kurzer Zeit ist hierdurch der Proceß beendet, während daß bloße Kochen mit Kalkmilch zur Vollendung der Verseifung tagelang fortgesetzt werden muß. Aetzammoniak wirkt auf die meisten Fette, selbst wenn man sie anhaltend mit wässerigem Ammoniak kocht, nur unvollkommen verseifend, bildet aber damit, ebenso wie kohlensaure Alkalien, leicht emulsive Gemische, aus welchen verdünnte Säuren das Fett abscheiden. Auch entstehen durch Einwirkung des Ammoniaks zum Theil amidartige Verbindungen. — Manche Fette zersetzen sich durch überhitzten Wasserdampf bei 310°, oder durch Einwirkung von flüssigem Wasser bei derselben Temperatur in Säure und Glycerin. — Beim Erhitzen der Fette mit concentrirter Schwefelsäure bildet sich ein Gemisch von Glycerinschwefelsäure und Sulfofettsäuren, aus welchen letzteren durch Wasser die Fettsäuren abgeschieden werden, die dann mit Hülfe von überhitzten Wasserdämpfen abdestillirt werden können. Concentrirte Salpetersäure übt auf die meisten Fette eine sehr lebhafte, leicht bis zur Entzündung gesteigerte Einwirkung; durch anhaltendes Kochen mit schwächerer Salpetersäure findet eine Oxydationswirkung statt, wobei theils niederere Glieder der Fettsäurereihe, theils Bernsteinsäure und andere Glieder dieser Reihe entstehen. — Salpetrige Säure veranlaßt ein Erstarren mancher flüssiger Fette, indem sie die in denselben enthaltene Oelsäure in die ihr isomere und erst bei 44—45° schmelzende Elaïdinsäure umwandelt. Chlor und Brom, namentlich letzteres, wirken ziemlich heftig zersetzend; es bilden sich die Wasserstofffäuren dieser Haloïde und Chlor- resp. Brom-Derivate; ähnlich, nur schwächer, wirkt Jod. — Unter den natürlichen Fetten zeigen viele eine große Neigung, sich zu zersetzen. Die Disposition zu diesem Zersetzungsprocesse, welchen man gewöhnlich das Ranzigwerden nennt, ist wesentlich gesteigert durch die Gegenwart anderer in Selbstentmischung begriffener, besonders eiweißartiger Substanzen, und erscheint umgekehrt vermindert nach Maßgabe der vorausgegangenen Entfernung dieser Beimischungen. Der charakteristische Geruch ranziger Fette, der scharf kratzende Geschmack und

die saure Reaction derselben rührt hauptsächlich von flüchtigen Fettsäuren her, welche neben Glycerin oder auch dessen bereits entstandenen Zersetzungsprodukten sich darin nachweisen und durch Auswaschen mit schwach alkalischen Flüssigkeiten entfernen lassen. Auch ohne Gegenwart fermentirend wirkender Substanzen erleiden die Fette in Berührung mit der Luft eine mehr oder minder tief eingreifende Zersetzung; dieselbe ist hauptsächlich bedingt durch einen bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehenden Oxydationsproceß unter Aufnahme von Wasser. Die Absorption des Sauerstoffs läßt sich in graduirten mit Sauerstoffgas gefüllten Glasröhren leicht verfolgen; sie findet anfangs nur langsam, nach und nach aber rascher statt, und es kann die Menge des innerhalb eines längeren Zeitraums absorbirten Gases bis zu dem mehr wie hundertfachen Volum des Fettes betragen. In dem Maße, wie die Berührungsfläche für den Sauerstoff vergrößert ist, wird die Oxydation eine beschleunigte, und steigert sich unter Umständen bis zur Entzündung, besonders bei Leinöl, Hanföl, überhaupt den sogenannten trocknenden Oelen, wenn mit denselben Wolle, Baumwolle, Leinwand, Papier oder andere lockere poröse Stoffe getränkt sind. — Je nach dem Verhalten, welches flüssige Fette in Bezug auf die durch Einwirkung der Luft bedingten Veränderungen darbieten, unterscheidet man trocknende Oele, d. i. solche, welche in dünnen Schichten an der Luft zu einer zähen festen eiweißartigen Masse eintrocknen, und schmierig werdende Oele, d. i. solche, welche an der Luft und bei längerer Aufbewahrung zwar eine dickliche Consistenz annehmen, aber nicht zu einem Firniß erhärten, sondern schmierig bleiben und dabei ranzig werden. Der Unterschied der beiderlei Oele beruht auf dem eigenthümlichen Verhalten des in denselben enthaltenen flüssigen Gemengtheils, welcher bei den nicht trocknenden Oelen Olein ist und sich durch die Eigenschaft auszeichnet, unter Einwirkung salpetriger Säure zu Elaïdin zu erhärten, eine Eigenschaft, welche dem flüssigen Theile der austrocknenden Oele nicht zukommt. — Die bei der trocknen Destillation der Fette sich bildenden Produkte sind außer verschiedenen fetten Säuren (Stearinsäure, Palmitinsäure, Buttersäure) gasförmige, flüssige und feste Kohlenwasserstoffe, Essigsäure, Kohlensäure, ferner die als Zersetzungsprodukt der Oelsäure sehr bezeichnende Sebacinsäure, die daher auch den Namen Brenzölsäure führt, und das aus der Zersetzung des Glycerins hervorgehende Acrolein. Haben die Dämpfe aller dieser Körper einen höheren Temperaturgrad zu erleiden, wie dies z. B. bei den zur Bereitung des Oelgases dienenden Veranstaltungen geschieht, so resultiren fast nur gasförmige mit leuchtender Flamme brennende Produkte.

§. 111. Das Vorkommen der Fette betreffend, so ist es in beiden organischen Naturreichen ein sehr allgemeines, und den physiologischen Verhältnissen nach gehören sie zu den wichtigsten Stoffen. Einen wesentlichen Unterschied zwischen den thierischen und pflanzlichen Fetten kann man nicht anerkennen, denn wenn auch einzelne bisher nur in den einen oder den andern Organismen aufgefunden sein sollten, so ist dafür um so unzweifelhafter die Identität der wichtigsten Ge-

mengtheile der natürlichen Pflanzenfette mit denen des Thierkörpers festgestellt.

In den Pflanzen sind besonders häufig die Samen durch Gehalt an Fett oder fettem Oel ausgezeichnet; dasselbe hat hier die nämliche Bedeutung wie bei den mehligen Samen die Stärke, dient also zur Ernährung der beim Keimen sich entwickelnden jungen Organe, und verschwindet mit fortschreitendem Keimungsprocesse. Während seine Menge bei den zum Behufe der Oelgewinnung cultivirten Samen prävalirt, ist es in manchen Samen begleitet von größeren oder kleineren Mengen Stärke oder anderer Stoffe, welche demselben Zwecke dienen; nicht selten beschränkt sich das Vorkommen auf den Embryo und die demselben zunächst liegenden Theile, so daß es dann weniger die Bedeutung eines aufgespeicherten Nahrungsstoffes als diejenige eines Schutzmittels für die Organe zu haben scheint. Letzteres ist z. B. der Fall beim Getreide, wo der Oelgehalt nicht über $1^1/_2$ Procent beträgt; beim Mais steigt er schon auf mehrere Procente; in den durch ihren Gehalt an Stärke ausgezeichneten Samen der Roßkastanie hat man bis zu 8 Proc. gefunden. Der Oelgehalt des Rapses, Rübsens und anderer Samen aus derselben Familie (der Cruciferen) beträgt durchschnittlich 40—50 Procent, im Leinsamen 20—30, Leindotter 40, Hanf 25 bis 35, Madia 35, Sonnenblume 25, Mohn 40 bis 50, Kürbis 25, Buchweckern 25 bis 30, Pflaumenkernen 33, süßen Mandeln 40 bis 50, bittern Mandeln 30 bis 40, Haselnuß und Wallnuß 60, Kiefer und Rothtanne 24, Traubenkernen 22, Ricinus 62, Oliven 9 bis 11. Außer den genannten sind durch Oelgehalt ausgezeichnet die Samen der Palmen, und in dieser Beziehung besonders zu erwähnen die Cocos-Palme, von welcher 50 Nüsse 4 Liter Oel geben, und die Samen von Elais guineensis. Auch sei hier noch an den reichlichen Gehalt an Fett in den Cacaobohnen, in den Muskatnüssen, den Samen von Arachis hypogaea, den Früchten verschiedener Myristica-Arten, den Lorbeeren, den Behennüssen (Moringa oleifera) erinnert. — Außer dem Farbstoffe, welcher den meisten natürlichen Pflanzenfetten anhaftet, enthalten manche noch besondere anderweitige Stoffe aufgelöst, z. B. im Crotonöl (aus den Samen von Croton Tiglium) ist die durch stark abführende und brechenerregende Wirkung ausgezeichnete Crotonsäure, im Oel des Spindelbaumes (Evonymus europaeus) Benzoësäure enthalten. — Außer den Samen enthalten auch andere Pflanzenorgane, meistens jedoch nur kleinere Mengen Fett; dieses beschränktere Vorkommen ist ein durch die ganze Pflanzenwelt so allgemein verbreitetes, daß man in jeder Pflanze und jedem Theile derselben mindestens Spuren fettartiger Verbindungen antrifft. — Wachsartige Stoffe kommen sehr allgemein in den Cuticularorganen und von denselben abgelagert auf der Oberfläche der Pflanzen vor. Der zarte Hauch, welcher auf Blättern und Früchten aufliegend denselben einen eigenthümlichen matten Glanz verleiht, ist eine mehr oder minder feine Schicht einer wachsartigen Aussonderung. Derselbe Stoff bedeckt dieselben Organe bei manchen Pflanzen als ein reichlicherer Ueberzug, welcher sich von der Oberfläche abschaben und in größeren Mengen ansammeln läßt, z. B.

das sogenannte Palmwachs auf der Rinde von Ceroxylon andicola, das Carnauba-Wachs von den Blättern einer brasilianischen Palme, das Zuckerrohrwachs auf dem Stamm und den Blattstielen des Zuckerrohrs, besonders der violetten Varietät, und eine ähnliche Absonderung auf den Stengeln mancher anderer Gräser. Das chinesische Wachs wird in Folge des Stichs einer Coccusart von mehreren in China wachsenden Bäumen secernirt. Ferner sind mit einer dickeren Wachsschicht überzogen die Früchte verschiedener Myrica-Arten, das Croton sebiferum, Tomex sebifera, Rhus succedaneum, die Bracteen von Musa paradisiaca und Strelitzia farinosa. Dahin gehört auch das Wachs, welches sich aus dem Kork und allen sonstigen korkähnlichen Cuticulargebilden, z. B. den Kartoffelschalen, durch Aether und heißen Alkohol ausziehen läßt. Es liegt nahe, die physiologische Bedeutung des unter diesen Verhältnissen vorkommenden Wachses in dem Schutze gegen die atmosphärischen Einwirkungen zu suchen, welche es den Oberhautorganen verleiht, in dieser Beziehung also die Function der Cuticularmembranen wesentlich unterstützt. Auch dem Chlorophyll, dem grünen Pflanzenfarbstoff, dienen wachsartige Körper als Unterlage.

Im Thierkörper gehören Fette zu den am Stoffwechsel und den sonstigen Functionen des Organismus sich wesentlich betheiligenden Stoffen. Es gilt dies namentlich für die höheren Thierklassen, während in den untersten diese Verbindungen so sparsam auftreten, daß man die Gegenwart minutiöser Mengen derselben nur durch Behandlung der trocknen Substanz des Organismus mit Aether oder andern Lösungsmitteln nachweisen kann. Bei den höhern Thieren finden sich in einzelnen Organen constant deutliche Ansammlungen von Fett, welches selbst nach vorausgegangenen abmagernden Krankheiten nicht ganz verschwindet, und daher als wesentlicher Bestandtheil der Organe, wenigstens als unentbehrliches Schutzmittel derselben gegen mechanische Einwirkungen, gelten kann, so namentlich in den Augenhöhlen und am Herzen. Zu den hauptsächlichsten Ablagerungsorten größerer Mengen von Fett im wohlgenährten Thierkörper gehört das die Muskeln bedeckende Zellgewebe unter der Lederhaut, die Unterleibshöhlen, besonders die Umgebung der Nieren, das Gekröse und das Netz, ferner die größeren Zwischenräume zwischen mehreren großen Muskeln und selbst zwischen einzelnen Muskelbündeln, desgleichen zwischen den Bündeln der größeren und mittleren Nervenstämme. Durch besondere abnorme Ernährungseinflüsse kann es bedingt sein, daß auch die Leber ein Ansammlungsort für reichliche Fettmassen wird, wie dies z. B. bei genudelten Gänsen der Fall zu sein pflegt. Ein bemerkenswerthes Beispiel von besonderen fettausscheidenden Organen sind die zum Einölen des Haares bestimmten (also auch den fettigen Theil des Wollfettschweißes absondernden) kleinen Drüsen, welche innerhalb der Haut kreisförmig um den untern Theil des Haares gestellt sind und deren Ausführungsgänge in den das Haar umschließenden Hohlraum münden. Das Knochenmark besteht aus Fett, während die eigentliche Knochensubstanz nur geringe Mengen davon enthält. Ueberall, wo das Fett reichlicher angesammelt ist, befindet es sich in ovalen oder

polyedrischen Zellen eingeschlossen, welche haufenweis beisammenliegend ein eigentliches Zellgewebe bilden, und von einem feinen Blutgefäßnetz durchzogen sind. Sparsamere Ablagerungen von Fett in festen Organtheilen des Körpers sind, indem es von den Gewebselementen aufgesogen ist, durch das Mikroskop direct gar nicht wahrzunehmen, ebenso wie in thierischen Flüssigkeiten, welche es aufgelöst enthalten, z. B. Blut, Galle, oder wo es mit eiweißartigen Körpern ein gleichartiges Gemisch bildet, wie in der Markmasse der Nervenfasern. Am deutlichsten tritt es für die mikroskopische Wahrnehmung hervor in emulsiven Flüssigkeiten, besonders im Chylus, in der Lymphe und in der Milch. — Die Menge des Fettes im Thierkörper ist den größten Schwankungen unterworfen nach Maßgabe der für jedes Thier besondern natürlichen Disposition zur Erzeugung und Ansammlung von Fett, und bei einem und demselben Individuum nach Maßgabe des Alters, des Gesundheitszustandes, der Lebensweise, klimatischer Einwirkungen und des Futters, überhaupt der ganzen Ernährungsweise, auch erscheint sie in gewissem Grade abhängig von Periodicitätsverhältnissen, wie sie sich namentlich in den geschlechtlichen Verrichtungen aussprechen, und daher bei castrirten Thieren zurücktreten. Das Gewicht der Fettmassen, welche beim Schlachten der Thiere als Talg gesondert werden (also besonders das Fett aus der Unterleibshöhle), beträgt bei gemästeten Ochsen und Hammeln bis zu 11 Procent vom Körpergewicht des Thieres; durchschnittlich kann man als einen guten Ertrag 8 Procent annehmen. Außerdem enthält aber auch das Fleisch solcher Thiere beträchtliche Mengen von Fett eingeschlossen, welche zusammengenommen mindestens ebensoviel betragen wie die Talgmasse, da das Fleisch solcher Thiere, wie es vom Schlächter verkauft wird, noch zwischen 10 und 20 Procent Fett enthält, die ausgeschlachtete Fleischmasse aber ungefähr die Hälfte vom lebenden Körpergewichte beträgt. Die Verhältnißzahl des Fettes zum Fleische erscheint noch viel größer, wenn man sie mit der trockenen Substanz des letztern vergleicht, welche bei fettlosem Muskelfleische nur 26 Proc. ausmacht. Bei fetten Schweinen hat man durch gesonderte Abscheidung allen Fettes, also auch des unter der Haut und zwischen den Muskeln ꝛc. abgelagerten, das Gesammtgewicht desselben bis gegen 30 Procent vom lebenden Körpergewichte beobachtet. Dieselbe Zahl hat auch Anwendung auf ausgemästete Gänse, welche bei 7 Kilo Körpergewicht nicht selten bis zu 2 Kilo an ausgebratenem reinem Schmalze liefern. — In der Beschaffenheit der natürlichen Fettgemische des Thierkörpers, und zwar weniger in Bezug auf die einzelnen Fettarten, als in dem Verhältniß ihrer Mengung, zeigt sich ein bestimmter Typus für jede Thierspecies, und bei einem und demselben Thiere eine gewisse Abhängigkeit von äußeren Einwirkungen, auch eine bemerkliche Verschiedenheit für die einzelnen Organe. Was namentlich die Ungleichheit des relativen Gehaltes an oleïnartigem Fett zu talgartigem oder den von diesem Verhältnisse abhängigen Grad der Consistenz des betreffenden Fettgemisches betrifft, so stellt sich ein unverkennbarer Zusammenhang dieses Verhältnisses mit der Blutwärme des Thieres und der äußern Temperatur, unter deren Einfluß

es sich befindet, heraus, ähnlich wie letzteres auch von den Pflanzenfetten in gewissem Grade gilt. Der niedrigeren Temperatur entspricht ein größerer Oleïngehalt, bei höherer Temperatur vermehrt sich die Menge der festen Fette. Daher findet sich im Allgemeinen bei kaltblütigen Thieren und unter den warmblütigen bei denen, welche im Wasser leben, oder einem kälteren Klima angehören, leichtflüssiges Fett; bei einem und demselben Thiere pflegt auch das an den äußeren Körpertheilen befindliche Fett oleïnhaltiger zu sein, als das in den inneren Organen abgelagerte, z. B. das Nierenfett. Unverkennbar macht sich der Einfluß der Jahreszeit in der Consistenz des Milchfettes (der Butter) bemerkbar, auch abgesehen von der veränderten Beschaffenheit des Futters, dessen Betheiligung an diesen Verhältnissen jeder Hausfrau bekannt ist, welche versucht hat, Gänse mit verschiedenem Futter zu mästen. Der Gegensatz spricht sich am deutlichsten aus in der oleïnflüssigen Beschaffenheit des Fettes der Fleischfresser, Omnivoren und der körnerfressenden Thiere gegenüber dem mehr talgartigen Fette der Grasfresser. Den von der Lebensweise bedingten Unterschied erkennen wir am besten, wenn wir das Fett des Wildes mit demjenigen der Hausthiere derselben Art vergleichen. Ist in der Nahrung eines Thieres schon Fett enthalten, so macht sich dessen Beschaffenheit in der Qualität der Fett-Ansammlungen und Aussonderungen des Organismus geltend; mit Recht leitet man den thranigen Geschmack vieler auf dem Meere lebender Enten von der Fischnahrung dieser Vögel her; bei der Verfütterung von Oelkuchen an Milchkühe nimmt die Milch und die aus dieser bereitete Butter den Geschmack an, welcher an jenen Gemengtheil der Nahrung erinnert. Ueber die Bestandtheile der Nahrung, welche zur Fetterzeugung im Thierkörper dienen, ist man bis jetzt noch nicht zu einer endgültigen Entscheidung gelangt. Bouſſingault und Dumas suchten die Ansicht zu vertheidigen, daß der thierische Organismus kein Fett erzeuge, sondern dasselbe nur assimiliren könne; es müsse daher der Fettgehalt des Futters als Maßstab für dessen Werth als fettlieferndes Material dienen. Diese Ansicht fand in Liebig einen siegreichen Gegner; er bewies durch Thatsachen, daß reichliche Fettansammlungen im thierischen Körper stattfinden können, wenn die Nahrung auch keine jenen Mengen entsprechende Quantitäten fettartiger Verbindungen enthält oder wenn sie selbst ganz frei davon ist. Die Umwandlung sowohl zuckerartiger wie eiweißartiger Bestandtheile der Nahrung in Fett brachte er in Verbindung mit dem Respirationsproceß und suchte die Entstehung des Fettes zurückzuführen auf einen Zersetzungsproceß jener sauerstoffreicheren Stoffe (der Kohlehydrate und Proteïnverbindungen), wobei in Folge eines Mißverhältnisses zwischen dem durch die Nahrung zugeführten Kohlenstoff und dem eingeathmeten Sauerstoff, letzterer in Form sauerstoffreicher Verbindungen, nämlich als Kohlensäure und Wasser aus der organischen Substanz austritt, und indem dies geschieht, zugleich zur Wärmeerzeugung beiträgt; ähnlich also wie die Entstehung des kohlenstoffreicheren und sauerstoffärmeren Alkohols aus dem Zucker durch gleichzeitiges Auftreten von Kohlensäure sich erklärt, und dieser Proceß gleichfalls von Wärmeentwickelung begleitet ist. Die

Bildung von Fett aus eiweißartigen Stoffen läßt sich denken als bedingt durch gleichzeitiges Entstehen von Harnstoff und Kohlensäure. Bouſſingault, von der richtigen Würdigung der großen praktiſchen Tragweite ausgehend, welche den theoretiſchen Vorausſetzungen über das Werthverhältniß der einzelnen Beſtandtheile der thieriſchen Nahrung als Materialien zur Fetterzeugung beigemeſſen werden muß, eröffnete eine neue Quelle der Belehrung durch beſondere, mit großer Sorgfalt durchgeführte Fütterungsverſuche an Schweinen, welche nur mit Kartoffeln gefüttert wurden, und bei welchen er das Verhältniß der Zunahme an Fett zu dem Fettgehalte des Futters möglichſt genau feſtſtellte. Das Reſultat dieſer Verſuche ſchien ſeiner frühern Anſicht günſtig zu ſein; es läßt ſich aber mit Recht dagegen einwenden, daß bei reinem Kartoffelfutter eine normale Ernährung des Schweines als eines auf ſtickſtoffreiche Nahrung angewieſenen Thieres überhaupt nicht möglich iſt, und daher auch ſchon von vornherein eine weſentliche Bedingung der Fetterzeugung fehlte. Ganz anders ſtellt ſich die Wirkung ſolchen Futters bei Maſtochſen; über dieſe liegen hinreichende Erfahrungen vor, daß ſie mit bloßen Kartoffeln und einer verhältnißmäßig geringen Zugabe von Heu vollſtändig fett gemacht werden können. Einen der ſchlagendſten Beweiſe für die Umſetzbarkeit des Zuckers in fettähnliche Verbindungen hat man aus den Beobachtungen Huber's und Gundlach's über die Entſtehung des Wachſes in Bienen, welche nur mit Honig gefüttert wurden, während ſie Wachs bereiteten, entnommen; nach dieſen Beobachtungen kommt auf 10 Gewichtstheile verzehrten Honigs 1 Theil neugebildeten Wachſes, alſo eine weit größere Menge als in dem nur Spuren von Wachs enthaltenden Honig vorhanden war*). Iſt nun auch hierdurch und durch Fütterungsverſuche an Maſtthieren ſowohl wie an Milchkühen, wobei das ſtatiſche Verhältniß der Einnahmen des Körpers gegenüber ſeinen Erzeugniſſen und Ausgaben in Bezug auf das Fett ermittelt wurde, außer allen Zweifel geſtellt, daß der Organismus aus anderweitigen Beſtandtheilen der Nahrung Fett erzeugen kann, ſo iſt damit doch keineswegs erwieſen, daß es ihm völlig entbehrlich ſei; es bleibt vielmehr noch immer ein gewiſſer Grad von Wahrſcheinlichkeit für das Begründetſein der die beiden einander entgegenſtehenden Anſichten vermittelnden Vorſtellung übrig, daß der Ernährungsproceß durch das Vorhandenſein wenn auch nur kleiner Mengen von Fett in der Nahrung eine Stütze findet für die zur Umſetzung anderer organiſcher Stoffe in fettartige Verbindungen erforderliche chemiſche Energie. Bei den auf die Beantwortung der ganzen Frage gerichteten Fütterungsverſuchen wird man ſein Augenmerk auch noch beſonders auf den bisher wenig berückſichtigten Umſtand richten müſſen, wie jede Futtermiſchung nicht nur auf Fettbildung im Allgemeinen hinwirkt, ſondern namentlich auch den Ab-

*) Die Bildung von Fett aus Kohlehydraten ſcheint auch daraus hervorzugehen, daß bei der alkoholiſchen Gährung nicht nur das Auftreten von Glycerin, ſondern ſogar das von wirklichem Fett beobachtet iſt.

lagerungsherd für das Fett im Organismus bedingt. Schulze glaubt nach den Berichten von Schlächtern annehmen zu dürfen, daß das an eiweißartigen (und fetten?) Stoffen reichere Futter auf die Vermehrung der Fettansammlung in der Unterleibshöhle hinwirkt, also die Talg- und Schmalzausbeute vermehrt, während die durch minder kräftiges Futter zu einem gleichen äußerlich beurtheilbaren Grade der Ausmästung gebrachten Thiere das Fett verhältnißmäßig mehr in dem Unterhautzellgewebe und zwischen dem Fleische abgelagert enthalten.

Die Bedeutung des Fettes als Bestandtheil des thierischen Organismus ist eine sehr vielseitige, nämlich bald eine überwiegend mechanische, bald eine im weiteren Sinne physikalische, bald eine mehr aus dem chemischen Gesichtspunkte zu deutende. Es dient als ein die Beweglichkeit aller Organe erleichterndes und die nachtheilige Wirkung der Reibung, des Druckes und Stoßes von denselben abwendendes Ausfüllungsmittel der Zwischenräume zwischen Haut, Muskeln, Knochen, Gefäßen, Nerven und Eingeweiden, hierzu durch seine flüssige Beschaffenheit und sonstigen Eigenschaften sowie durch die Art des Eingeschlossenseins in Zellen mit zarten elastischen Wandungen, welche zu einem jenem Zwecke entsprechend organisirten Gewebe vereinigt sind, in hohem Grade geeignet. Gleichwie allenthalben in der organischen Natur die Zweckmäßigkeit der Anordnungs- und Mischungs-Verhältnisse sich in dem äußern Totalausdrucke der Harmonie und Schönheit der Formen wiederspiegelt, so bedingt die Art der Vertheilung des Fettes die dem Schönheitssinne entsprechende Abrundung der Körperformen des Organismus, wodurch das gesunde gutgenährte Individuum von dem abgemagerten sich so vortheilhaft auszeichnet, und worin wir die gesunde Turgescenz desselben im Ganzen und in seinen einzelnen Organen mit einem Blick beurtheilen. Daß dies im vollendetsten Grade auf den menschlichen Körper Anwendung findet, bedarf weiter keiner Beweisführung. Selbstverständlich sind die Ueberschreitungen der Grenzlinien des äußerlich schönen und das Extrem der Fettleibigkeit als der Ausdruck der nicht mehr normalen inneren Functionen anzusehen, so sehr sie auch bei der Mästung der Thiere dem vorgesteckten Ziele des Züchters und Producenten entsprechen mögen. — Der Gegensatz, welchen das Fett zum Wasser und den meisten wässrigen Flüssigkeiten in Bezug auf Löslichkeit darbietet, und der an vollständige Unlöslichkeit grenzende geringe Grad der gegenseitigen Schwerlöslichkeit dieser Stoffe, desgleichen die Wechselbeziehungen derselben zu den Capillaritäts-, Adhäsions- und Diffusionsverhältnissen machen sich allenthalben in der mannigfaltigsten und in einer die Lebensverrichtungen des Organismus tief berührenden Weise geltend. Für die Würdigung der molekularen Verhältnisse des Fettes muß außerdem noch der Antheil in Betracht gezogen werden, welchen auf Modificirung derselben die Gegenwart emulsiver und partiell auflösend wirkender Substanzen (Galle) ausübt. Von den übrigen physikalischen Beziehungen des Fettes zu den Lebensfunctionen und -Bedingungen des thierischen Organismus ist eine der wichtigsten diejenige, welche sich aus seinem geringen Wärmeleitungsvermögen in Verbindung

mit der Art der Ablagerung der Fettmassen in gesonderten, durch Wandungen abgetheilten Behältern ableitet. Es wird dadurch zu einem ausgezeichneten Schutzmittel gegen äußere Temperatureinwirkungen, und bewährt sich als solches überall, wo die Nothwendigkeit eines solchen Schutzes zur Erhaltung constanter Temperatur sich sowohl für den ganzen Organismus, wie für einzelne ihres Schutzes besonders bedürftige Organe erkennen läßt; ersteres am auffallendsten bei den auf und im kalten Wasser lebenden warmblütigen Thieren, unter welchen sich auch diejenigen befinden, welchen wir um ihres reichen Fettgehaltes willen nachstellen. — Der Antheil des Fettes an den chemischen Vorgängen im Organismus ist keineswegs auf seine Verwendung als Respirationsmittel und als wärmeerzeugendes Material beschränkt, obschon diese Bedeutung desselben mit in vorderster Linie steht, wo es sich um das Ursächliche der Wärmeerzeugung und um die Würdigung jedes einzelnen von den der Oxydation im Blute unterliegenden Stoffen handelt. Wir brauchen nur das Vorhandensein fettartiger Verbindungen im Eidotter und allenthalben da, wo Zellenentwickelung und überhaupt organische Neubildung im Körper stattfindet, zu beachten, um das Fett als einen Stoff zu erkennen, welcher sich an den wichtigsten vitalen Vorgängen in einem viel weiteren Sinne betheiligt. Dies spricht sich u. a. auch darin aus, daß es ein constanter und wesentlicher Bestandtheil der Milch ist, und daß unser eigener Organismus in einem gewissen Grade das Bedürfniß nach dem Genusse fettartiger Nahrungsmittel hat. Unzweifelhaft dient das Fett außerdem als Respirationsmittel, und wird unter Umständen sogar als alleiniges Material für diesen Zweck verwendet; auch hat es in dieser Beziehung wegen der großen Menge von Sauerstoff, welche es vermöge seiner elementaren Zusammensetzung bei der Oxydation in Anspruch nimmt, und wegen der entsprechenden Wärmemenge, welche es liefern kann, vor den Kohlehydraten den Vorzug, und würde von diesen, da wo größere Mengen wärmeerzeugender Substanz consumirt werden sollen (bei dem Aufenthalte im arktischen Klima), oder wo ein für längere Zeit ausreichender Vorrath an Respirationsmaterial dem Körper selbst entzogen werden soll (Winterschlaf der Thiere) nicht ersetzt werden können. Werden dem Blute die zum Stoffumsatze im Organismus erforderlichen Materialien vom Magen und Darmkanal aus in ungenügender Menge oder gar nicht zugeführt, wie es bei hungernden, desgleichen an gestörter Assimilation leidenden und im Winterschlaf begriffenen Thieren der Fall ist, so verlangsamen sich zwar bis zu einem gewissen Grade die Oxydations- und sonstigen Zersetzungsvorgänge, setzen sich aber, so lange das Leben überhaupt andauert, fort, indem der chemische Proceß an den Blutbestandtheilen, an den Substanzen der Organe und dem im Zellgewebe abgelagerten Fette zehrt. Letzteres vermindert sich verhältnißmäßig am reichlichsten, und wird nach und nach bis auf ein Minimum consumirt. Den normalen Störungen und Unterbrechungen des Assimilationsprocesses gehen daher entsprechend den Bedürfnissen des Organismus Fettansammlungen voraus, und am Ende der Störungsperiode findet man dieselben aufgezehrt; sie hatten haupt-

sächlich als Oxydationsmaterial gedient und sind in Form von Kohlensäure und Wasser aus dem Körper ausgetreten.

§. 112. Technisches, die Gewinnung, Reinigung und Verwendung der Oele und Fette betreffend. Die Gewinnung der pflanzlichen Fette beruht auf mechanischen Processen, welche je nach den Structurverhältnissen der das Oel einschließenden Pflanzenorgane, nach der Beschaffenheit der begleitenden Substanzen und nach dem Grade der Dünnflüssigkeit des Oeles, auch nach seinem Verwendungszwecke verschieden sind. Bei den im südlichen Europa, nördlichen Afrika und andern Ländern ähnlichen Klimas cultivirten Oliven ist es in der fleischigen Fruchthülle enthalten, welche wegen der begleitenden saftigen und schleimigen Stoffe die Gewinnung des Oeles erschwert. Farbe, Reinheit und überhaupt Qualität des Olivenöls hängen theils von dem Grade der Reife der Frucht, theils von der Art der Behandlung ab. Das beste, dabei leichtflüssigste und haltbarste erhält man aus den gehörig ausgereiften, unverletzten, bald nach der Reife geernteten und unmittelbar darauf unter mäßigem Drucke ausgepreßten Früchten. Haben diese erst einen Gährungsproceß durchgemacht, so geben sie das Oel leichter ab, besonders nachdem sie zu einem zarten Brei gemahlen sind. Durch Umrühren des abgepreßten Markes mit kochendem Wasser und nochmaliges Pressen wird ein zweites minder feines Produkt gewonnen, und der Rückstand dann noch weiter verarbeitet, um eine hauptsächlich nur technisch zu verwendende geringere Sorte daraus darzustellen. Die feineren Sorten dienen als Speiseöle und zum Einölen der Zapfenlager an Uhren, die geringeren zu mancherlei technischen Zwecken, besonders als Erleuchtungsmaterial, zum Einfetten der Wolle, zur Türkischrothfärberei und zur Seifenfabrikation (Marseiller, Venetianische, Spanische, desgl. die medicinische Seife). Auch durch Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff kann das Olivenöl, ebenso wie viele andere Oele gewonnen werden. — Das Ricinusöl wird durch einfaches Pressen gewonnen, oder indem man die Samen zuerst röstet, und sie dann mit Wasser auskocht, wodurch sich das Oel ähnlich wie die Cacao-Butter aus dem Cacao und ebenso das butterartige Fett aus den Kernen gewisser Palmenfrüchte abscheidet. — Die Fabrikation der Oele aus den Samen der bei uns cultivirten Oelgewächse, hauptsächlich also Raps, Rübsen, Lein und Leindotter, ist theils durch die Zähigkeit und Feinzelligkeit des Samenzellgewebes, theils durch die schleimige Beschaffenheit der begleitenden Bestandtheile des Zellsaftes erschwert. Es muß das Zellgewebe zuerst zerrissen und zertrümmert werden, wobei als ein sehr hemmender Umstand die durch das heraustretende Oel bedingte Schlüpfrigkeit der in Zerkleinerung begriffenen Masse wirkt. Diese Zerkleinerung geschieht so, daß die Samen, nachdem sie dem neueren Verfahren gemäß zuerst durch eiserne Quetschwalzen (ähnlich den Malzquetschen) hindurchgegangen sind, entweder unter einem Stampfwerke oder durch senkrecht stehende auf einer horizontalen ringförmigen Bahn herumschleifende Mühlsteine eine hinreichend oft wiederholte Quetschung und Reibung erfahren. Die so zertrümmerte Masse kommt nun in besondere Pfannen, die durch directes

Feuer oder noch besser mittelst doppelten Bodens durch Wasserdämpfe von höherer Spannung geheizt werden. Der Zweck dieses Erhitzens ist ein doppelter: einmal das in den zertrümmerten Samen noch enthaltene Wasser zu verdampfen und dadurch den Uebergang der schleimigen und eiweißartigen Stoffe in das Oel zu verhindern, außerdem aber auch dem Oele eine leichtflüssige Beschaffenheit zu geben, durch welche es beim nachherigen Pressen sich von den festen Substanzen besser trennt. Die Masse wird daher in Portionen getheilt, welche in Tücher von festen Fäden eingeschlagen, und durch eiserne Platten von einander getrennt gehalten, noch warm der Auspressung unterworfen werden. Diese geschah früher allgemein durch die theilweise noch üblichen Keilpressen; in den im größeren Maßstabe und mit den vollkommensten mechanischen Mitteln arbeitenden Oelfabriken bedient man sich jedoch seit längerer Zeit der geräuschlos arbeitenden, die angewendete Kraft am vollkommensten ausnutzenden und in jeder Beziehung den Vorzug verdienenden hydraulischen Pressen. — In neuerer Zeit wird die Gewinnung des Oeles mittelst Extraction durch Schwefelkohlenstoff immer mehr angewandt, besonders seitdem das Vorurtheil, welches von Seiten der Landwirthe anfangs gegen die Anwendung der hierbei gewonnenen Rückstände herrschte, geschwunden ist, und liefert durchschnittlich einen höheren Ertrag wie die reine Pressung; so verhält sich z. B. die aus Palmkernen durch Extraction gewonnene Oelmenge zu der durch Pressung erhaltenen wie 6 : 4.

Der ausgepreßte Rückstand, die Oelkuchen, können allenfalls nach gehöriger Zertrümmerung und Zerreibung einer zweiten Pressung unterworfen werden, um einen Theil des darin noch zurückgebliebenen Oeles herzugeben. In landwirthschaftlicher Beziehung haben die Oelkuchen eine sehr hohe Bedeutung als eins der vorzüglichsten Mittel, geringere (d. h. besonders an eiweißartigen und fettigen Stoffen ärmere) Futtermaterialien, welchen man sie im entsprechenden Verhältnisse zusetzt, dahin zu verbessern, daß ein dem Nährzwecke möglichst vollkommen entsprechendes Gemisch daraus wird, indem man die gepulverten Oelkuchen dem Futter beimengt; auch giebt man sie in Wasser eingerührt dem Vieh als Getränk, und vervollständigt in solcher Form den Ernährungsproceß, den das übrige Futter für sich allein nicht genügend erzielen würde. Um ihre Bedeutung für diesen Zweck gehörig würdigen zu können, müssen wir uns die Zusammensetzung derselben vergegenwärtigen. Folgende Tabelle giebt eine Zusammenstellung des Gehaltes der gebräuchlichsten Preßrückstände; die Zahlen sind dem Werke von Dietrich und König „Zusammensetzung und Verdaulichkeit der Futterstoffe“ entnommene Mittelzahlen:

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Futterstoff	Wasser	Stickstoff-Substanz	Fett	Stickstofffreie Extractstoffe	Holzfaser	Asche
Leinkuchen . . .	12,19	29,48	9,88	29,91	9,69	8,85
Leinmehl . . .	12,00	32,72	2,27	38,57	7,28	7,16
Rapskuchen . . .	11,34	31,59	9,66	29,36	11,00	7,05
Rapsmehl . . .	8,51	33,14	2,95	34,10	13,41	7,89
Rübsenkuchen . .	12,43	28,31	10,95	24,25	16,79	7,27
Rübsenmehl . . .	7,20	36,80	2,40	26,90	18,10	8,60
Hanfsamenkuchen .	9,91	29,84	6,48	21,26	24,70	7,81
Leindotterkuchen .	11,77	33,10	9,21	27,65	11,59	6,68
Mohnkuchen . .	11,45	31,91	8,17	25,89	11,53	11,05
Palmkernkuchen .	10,53	16,89	11,99	38,96	17,89	4,24
Palmkernmehl . .	10,47	18,43	3,22	43,74	20,15	3,99
Buchelkuchen . .	16,10	18,15	8,34	28,39	23,89	5,13

Diese Zahlen können als Mittelzahlen und zur allgemeinen Orientirung gelten; in concreten Fällen, wo es sich um den Ankauf größerer Mengen eines dieser Stoffe und also um die Bestimmung des aus dem Gehalte an den verschiedenen Nährstoffen sich ergebenden reellen Werthes desselben handelt, ist es sehr zu empfehlen, denselben vor dem Ankaufe einer Analyse von competenter Seite unterziehen zu lassen. — Wie sich aus diesen Zahlen ergiebt, beträgt der Gehalt an stickstoffhaltigen (also eiweißartigen) Substanzen in den Oelkuchen ungefähr 30 Procent, ist also mindestens doppelt so hoch, als derjenige des Getreideschrotes, und würde danach der Werth der Oelkuchen als eines Mittels, die ernährenden Leistungen geringerer Futterarten zu erhöhen, bemessen werden dürfen. Dieser Werth erscheint durch den Oelgehalt um so mehr noch gesteigert, wenn wir den fettartigen Stoffen in der Nahrung einen wesentlich fördernden Antheil an denjenigen chemischen Vorgängen im Organismus, welche den Ernährungsproceß bedingen, beimessen. — Es liegt ferner sehr nahe, an die Benutzung der Oelkuchen als Düngungsmaterial zu denken. Man hat sie auch zu diesem Zwecke bereits vielfach empfohlen und mit dem ausgezeichnetsten Erfolge verwandt. Lassen wir für Leistungen als Dünger den Stickstoffgehalt als Maßstab dienen, so stellen sich $2^1/_2$ Gewichtstheile derselben gleich 1 Theil besten Guanos, und es würde daher der Preis für 50 Kilo 6 Mark sein dürfen, wenn das gleiche Gewicht Guano 15 Mark kostet. Um den Antheil der unorganischen Stoffe an der düngenden Wirkung bemessen zu können, mögen auch die von Schulze gefundenen Zahlen über den Aschengehalt von Rapskuchen und Leinkuchen mitgetheilt werden. Rapskuchen lieferte 7,3 Proc. Asche, Leinkuchen 5,7 Procent. Der Gehalt der Asche an Phosphorsäure betrug bei Rapskuchen 41,4 Procent, bei Leinkuchen 42,7 Procent, an Kali bei Rapskuchen 27,1, bei Leinkuchen 29,0 Proc. Danach berechnet sich für 100 Gewichtstheile Rapskuchen der Gehalt an Phosphorsäure = 3,02, an Kali = 1,98, für 100 Gewichtstheile Leinkuchen der Gehalt an Phosphorsäure = 2,42, an Kali = 1,65. Da

nun aber in 100 Theilen Guano 9 bis 10 Gewichtstheile Phosphorsäure und 2 Theile Kali angenommen werden können, so würden nach Maßgabe der Phosphorsäure 3 Theile Rapskuchen und 3,5 bis 4 Theile Leinkuchen einem Theile Guano gleichkommen, dem Kaligehalte nach der Guano die Leinkuchen kaum übertreffen. Wir wissen über die Verbindungsform, in welcher die einzelnen bei jeder Düngungsfrage in Betracht kommenden Elemente den wirksamsten Effect hervorbringen, noch viel zu wenig, um die Elementaranalyse über den Werth verschiedener Düngungsmittel entscheiden lassen zu können, und dürfen daher nicht ohne Weiteres z. B. 3½ Gewichtstheile Knochenmehl als Düngungsäquivalent für ein Gemisch von 1 Theil Guano und 2 Theilen durch Schwefelsäure aufgeschlossenes phosphorsaures Calcium setzen. Es ist recht gut denkbar, und wird durch einzelne Erfahrungen bestätigt, daß die Leistungen des Knochenmehls weit größer sind, als jenem Verhältnisse entspricht; wir könnten uns vorstellen: die durch die Pflanzenwurzeln aus dem Knochenmehl aufgenommenen löslichen (zum Theil vielleicht durch die Saugwurzeln selbst erst aufgelösten) stickstoffartigen organischen Verbindungen nebst dem zugleich gelösten Antheile an phosphorsaurem Calcium seien für die Pflanzenorgane, in welche diese Lösungen eindringen, direct assimilirbar und eben darum unter gewissen Umständen von weit rascherem und sichererem Erfolge, als Ammoniumsalze, welche nur in den Blättern assimilirt werden können, und daher erst den ganzen Rücklauf nach den Wurzeln durchmachen müssen, um diese zu kräftigen. Sofern dergleichen Betrachtungen überhaupt zulässig sind, finden sie auch auf die stickstoffhaltigen Bestandtheile der Oelkuchen Anwendung; denn wenn diese auch im Boden eine rasche Zersetzung erfahren, so könnten auch die zuerst gebildeten löslichen Zersetzungsprodukte in der Assimilirungsfähigkeit immer noch die Ammoniumsalze übertreffen. Nur unter solchen Voraussetzungen rechtfertigt es sich, die Oelkuchen nicht erst zu verfüttern, sondern sie direct als Dünger zu verwenden. Durch Verfütterung gewinnen wir den größten Theil desjenigen Stickstoffs und derjenigen Salze, welche nicht in die Körpersubstanz der Thiere übergehen, in den Excrementen wieder, und verwerthen dabei nicht nur jene Stoffe in dem Verhältniß höher, als 50 Kilo Stickstoff in Form von Fleisch den Werth derselben Menge Stickstoff in Form eines Düngemittels, etwa Guano, übertreffen, sondern nutzen zugleich den Fettgehalt der Oelkuchen aus, welcher im Dünger geradezu werthlos ist. Es wird daher vom finanziellen Standpunkte aus stets richtiger sein, die Oelkuchen erst zu verfüttern, und sie nur dann, wenn dies nicht möglich ist, wenn sie also z. B. verdorben wären, direct als Düngemittel zu verwenden.

Ueber den besonderen Unterschied der Rapskuchen gegen Leinkuchen, wenn sie als Futtermittel dienen sollen, sind die Ansichten sehr getheilt. Die Chemie kann bis jetzt keine genügende Auskunft darüber geben, und es wird also empirisch entschieden werden müssen, wobei freilich wie bei allen solchen Ermittelungen die Art der Anstellung der Versuche und die Beurtheilung der Versuchsresultate der chemischen Beihülfe nicht wird entbehren können.

Das aus der Presse abfließende Oel ist verunreinigt durch schleimige und eiweißartige Stoffe, welche die Ursache sind, daß es trübe erscheint, zum Ranzigwerden sehr disponirt ist, und beim Brennen in Lampen sehr bald Kohle im Dochte absetzt, welche die Capillaritätswirkung des Dochtes beeinträchtigt und daher eine länger dauernde gleichmäßige Lichtentwickelung verhindert. Je mehr Feuchtigkeit der zerkleinerte Oelsame vor dem Pressen enthält, um so größer ist die Menge jener in das Oel mit übergehenden Verunreinigungen; eine kleine Menge fremdartiger Stoffe findet sich aber in dem Oele selbst aufgelöst, ihrem Uebergange in dasselbe wird daher selbst durch vollständiges Austrocknen des Samens nicht vorgebeugt. Sofern dergleichen Stoffe in der Samenhaut enthalten sind, lassen sie sich entfernen und auf diese Weise in der That auch ein mindergefärbtes und reiner schmeckendes Oel darstellen durch vorausgehende Enthülsung des Samens. — Der Raffinirungsproceß, welchem man das Oel unterwirft, um es von den schleimigen ꝛc. Stoffen zu befreien, beruht darauf, daß man es mit 1 bis $1^1/_2$ Proc. seines Gewichtes concentrirter Schwefelsäure innigst mischt, nach einiger Zeit die Säure durch Auswaschen mit Wasser entfernt und das Oel zuletzt mittelst geeigneter Filtration durch Werg, Sägespäne, Baumwollenabfälle u. dgl. klärt. Die Schwefelsäure wirkt auf die verunreinigenden Beimengungen coagulirend, wasserentziehend und partiell verkohlend, so daß dieselben nachher Neigung zeigen, sich aus dem Oele niederzusenken; das Oel selbst wird durch die kleine Menge Schwefelsäure in der Kälte wenig afficirt. Soll das Oel nur als Leuchtmaterial dienen, so genügt es, wenn durch sorgfältiges und wiederholtes Waschen mit warmem Wasser die zur Raffinirung angewandte Schwefelsäure vollständig entfernt wird. Zu manchen technischen Verwendungen ist aber auch die Beseitigung der durch Einwirkung der Schwefelsäure freigemachten geringen Menge von Oelsäure erforderlich; dies wird bewerkstelligt durch Einrühren von Zinkoxyd, welches mit der Oelsäure zu einer in dem Oele unlöslichen Zinkseife verbunden sich absetzt. Zweckmäßig ist auch eine Reinigung mit Chlorzink. Die Entfernung der den eigenthümlichen unangenehmen Geschmack bedingenden Gemengtheile des Rüböles wird bewerkstelligt, indem man 3 Procent seines Gewichtes Kartoffelstärke darin vertheilt und es mit dieser mehrere Stunden bis zu einer dem Siedepunkte nahen Temperatur erhitzt; die Stärke verkohlt dabei und es entweichen unter Aufschäumen unangenehm riechende ölige Dämpfe; nachdem aus dem erkalteten Gemisch die Kohle sich abgesetzt hat, zeigt sich das Oel so gereinigt, daß es als Speiseöl dienen kann.

Die Gewinnung der thierischen Fette beruht hauptsächlich auf der Trennung derselben von der sie umschließenden Zellgewebesubstanz. Diese Trennung geschieht entweder durch einfaches Ausschmelzen, also das allgemein in der Küche angewandte Verfahren, welches keiner weitern Beschreibung bedarf, und welches die sogenannten Grieven, d. i. die zusammengeschrumpften erhärteten und mit einem gewissen Fettantheile getränkten Zellen, als Abfall liefert; oder es kommen dabei zugleich chemische Mittel mit in Anwendung, darauf berechnet, die Auflösung

des Zellgewebes zu erwirken. Von den hierzu angewandten Mitteln hat sich am besten verdünnte Schwefelsäure bewährt, welche man in geschlossenen Kesseln bei einer durch Hochdruckdampf hervorgebrachten Temperatur von ungefähr 110° auf die auszulassenden Talgmassen einwirken läßt; durch wiederholtes Umschmelzen in reinem Wasser wird die adhärirende Säure entfernt. Statt der Grieven gewinnt man hierbei als Abfall ein nur zu Düngungszwecken verwerthbares saures Wasser, die Ausbeute an Fett ist aber um einige Procent größer, und dasselbe ist weniger zum Ranzigwerden disponirt.

Die technische Benutzung der Oele und Fette ist eine ebenso allgemeine und vielseitige wie für die Bedürfnisse des gewöhnlichen Lebens wichtige und bedeutungsvolle. Bei manchen Verwendungen kommt hauptsächlich ihr physikalisches Verhalten in Betracht; so namentlich wenn sie dazu dienen, feste Gegenstände geschmeidig zu machen und zu erhalten, z. B. Wolle und Leder; ferner indem sie zum Einschmieren von Maschinentheilen, Wagenachsen ꝛc. benutzt werden, um der Reibung entgegenzuwirken; sodann als Schutzmittel für feste Oberflächen, um diese vor Einwirkung der Luft und Feuchtigkeit zu schützen; auch ist dahin ihre Verwendung zu Firnissen und in der Malerei zu rechnen, wobei zwar eine chemische Umwandlung des ursprünglichen (trocknenden) Oeles stattfinden oder theilweise schon vorausgegangen sein muß, die beabsichtigte Wirkung aber vom physikalischen Gesichtspunkte zu erklären ist. Auf eigentlich chemischen Processen beruht die Verwerthung der Fette als Leuchtmaterialien und zur Seifenfabrikation, wovon später noch die Rede sein wird.

§. 113. Was nun die einzelnen Verbindungen des Glycerins mit den Fettsäuren betrifft, so kann man diese nach den in ihnen enthaltenen Fettsäuren in solche mit flüchtigen und solche mit festen Fettsäuren unterscheiden. Die den flüchtigen Fettsäuren zugehörigen Glyceride hat man erst näher kennen zu lernen angefangen, seitdem Berthelot die künstliche Erzeugung der Fette aus Glycerin und den betreffenden Fettsäuren gelehrt hat. Dieselbe beruht darauf, daß man beiderlei Stoffe in zugeschmolzenen Glasröhren bei erhöhter Temperatur (ungefähr 200°) auf einander einwirken läßt, oder sie geschieht durch geeignete Zersetzung eines fettsauren Aethyläthers mit Glycerin, oder indem man trocknes Salzsäuregas mit einem syrupdicken Gemische von Glycerin und Fettsäure in Berührung bringt.

Wenn in einem natürlichen Fettgemische, z. B. in der Butter, im Delphinöl, im Cocosöl, in den fettigen Aussonderungen der Haut ꝛc. Glyceride der flüchtigen Fettsäuren enthalten sind, so macht sich die Zersetzung dieser Verbindungen durch das Hervortreten des charakteristischen Geruchs der freigewordenen Fettsäure sofort bemerklich. Der Geruch ranzig werdender Butter zeigt die Gegenwart freier Buttersäure, Capronsäure ꝛc. an; und ebenso verräth sich auch bei andern Fettgemischen ein solcher Zersetzungsproceß, welchen man das Ranzigwerden des Fettes nennt. Die etwaige gleichzeitige Zersetzung nicht flüchtiger Fettsäuren ist nicht unmittelbar zu erkennen und minder leicht nachzuweisen, findet auch

wohl überhaupt unter den beim Ranzigwerden der Fette wirkenden Bedingungen schwieriger statt, da diese Verbindungen viel beständiger sind als die Glyceride der flüchtigen Fettsäuren. — In welcher Weise die Fette im Körper zersetzt werden, ist noch nicht definitiv festgestellt; aus den bisherigen Beobachtungen scheint nur das mit Sicherheit hervorzugehen, daß sie nicht direct zu Kohlensäure und Wasser oxydirt werden. Sehr wahrscheinlich wird ihre Zersetzung mit einer Verseifung beginnen, die im Blute unter Einfluß des Sauerstoffs stattfindet, und bei welcher das Glycerin vollständig zerstört wird. Bernard beobachtete, daß unter dem diastatischen Einflusse des Pankreassaftes die Glyceride der Fettsäuren sehr leicht zersetzt werden, besonders die Monoglyceride. Schulze beobachtete Aehnliches an der in gekeimten Samen enthaltenen Diastase, und schließt daraus, daß der wirksame Theil des Pankreassaftes mit der Malzdiastase und mit einem auch beim Keimen ölhaltiger Samen sich bildenden Stoffe, welcher das Oel für die durch dasselbe zu ernährenden jungen Pflanzen assimilirbar macht, identisch sei.

Bevor wir zur Einzelbeschreibung der Glyceride übergehen, ist noch einmal daran zu erinnern, was bereits früher (§. 108) über die Zusammensetzung dieser Verbindungen gesagt ist: daß nämlich in dem als dreisäurigen Alkohol erkannten Glycerin 1, 2 oder 3 Wasserstoffatome durch die entsprechende Anzahl einwerthiger Säureradicale vertreten werden können, und daß die so entstandenen Verbindungen als Mono-, Di- und Tri-Glyceride unterschieden werden.

Monoformin, $C_3 H_5 (OH)^2 O . CHO$, bildet sich beim Erhitzen von Glycerin mit Oxalsäure auf 190°. Eine farblose, nicht unzersetzt destillirbare Flüssigkeit, die bei 200° in Kohlensäure und Allylalkohol zerfällt.

Mono-Acetin, $C_5 H_{10} O_4 = C_3 H_5 (OH)^2 O . C_2 H_3 O$, entsteht beim Erwärmen von Eisessig mit Glycerin auf 100°. Neutrale, schwach ätherartig riechende, süß schmeckende, neutral reagirende Flüssigkeit, welche mit ihrem halben Volumen Wasser ein klares Gemisch giebt, bei Zusatz von mehr Wasser opalisirt. — Wird Eisessig mit Glycerin auf 200° erhitzt, so bildet sich Di-Acetin, $C_7 H_{12} O_5 = C_3 H_5 . OH . (O . C_2 H_3 O)^2$. Neutrale, essigätherartig riechende Flüssigkeit, siedet bei 280° und läßt sich unzersetzt destilliren; giebt mit wenig Wasser eine klare Lösung, welche sich bei Zusatz einer größeren Menge Wasser trübt. — Tri-Acetin, $C_9 H_{14} O_6 = C_3 H_5 . (O . C_2 H_3 O)^3$, entsteht beim Erhitzen von Diacetin mit überschüssigem Eisessig auf 250°. Neutrale, bitter und stechend schmeckende Flüssigkeit, welche bei 268° siedet und sich unzersetzt destilliren läßt; in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich; findet sich in dem Oele der Samen von Evonymus europaeus.

Mono-Butyrin, $C_7 H_{14} O_4 = C_3 H_5 (OH)^2 . O . C_4 H_7 O$, bildet sich durch Einwirkung von Buttersäure auf überschüssiges Glycerin schon bei gewöhnlicher Temperatur, sehr beschleunigt, wenn das Gemenge auf 200° erhitzt wird. Neutrale, ölig, bitter und aromatisch schmeckende Flüssigkeit; mischt sich mit $^1/_4$ ihres Gewichtes Wasser zu einer klaren Lösung, giebt mit mehr Wasser ein emulsives Gemisch. — Di-Butyrin,

$C_{11} H_{20} O_5 = C_3 H_5 . OH . (O . C_4 H_7 O)^2$, entsteht durch Erhitzen von Buttersäure mit Glycerin auf 270°, oder durch Erhitzen wässriger Buttersäure mit Glycerin auf 200°. Neutrale, ölartige Flüssigkeit, verflüchtigt sich bei 320°; ist in Wasser etwas, in Alkohol leicht löslich; giebt mit Alkohol und Salzsäure gemischt schon bei gewöhnlicher Temperatur und nach kurzer Zeit Buttersäureäther und Glycerin. — **Tri-Butyrin**, $C_{15} H_{26} O_6 = C_3 H_5 (O . C_4 H_7 O)^3$, entsteht aus Di-Butyrin und Buttersäure bei 240°, läßt sich auch darstellen durch Vermischen von Buttersäure mit Glycerin und starker Schwefelsäure. Neutrale, ölartige Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Es findet sich in der Butter neben Glyceriden der Capryl-, Capron- und Caprinsäure, welche alle wahrscheinlich an dem charakteristischen feinen Geschmack frischer und sorgfältig bereiteter Butter betheiligt sind.

Den Butyrinen analog darstellbar und in den Eigenschaften ähnlich, nur durch unangenehmen Geruch ausgezeichnet sind die Glyceride der Baldriansäure; ein solches, das **Tri-Valerin** (früher **Phocein** genannt) ist in den thranig riechenden Fetten vieler Seethiere, namentlich der Delphine, Robben, Fische und mancher Vögel (Möven, Seeschwalben, Enten ꝛc.) enthalten.

§. 114. Die bei gewöhnlicher Temperatur festen Fette sind Glyceride von Fettsäuren, welche den höhern Gliedern der Reihe dieser Verbindungen angehören. In den natürlichen Fettgemischen von öliger Consistenz befinden sie sich aufgelöst vermittelst des im Ueberfluß vorhandenen oleïnartigen Fettes, und scheiden sich aus dieser Lösung häufig erst bei sehr niederen Temperaturen ab. Die bekanntesten Neutralfette der festen Fettsäuren sind:

Trilaurin (Laurostearin), $C_{39} H_{74} O_6 = C_3 H_5 (O . C_{12} H_{23} O)^3$. Scheidet sich aus dem heißen alkoholischen Extracte der Beeren von **Laurus nobilis**, der Cocosbutter und der Pichurimbohnen beim Erkalten in glänzenden Nadeln ab, welche mit kaltem Alkohol gewaschen und mehrmals aus heißem Alkohol umkrystallisirt bei 45° schmelzen. Läßt sich leicht verseifen und ist in Aether leicht löslich.

Tripalmitin, $C_{51} H_{98} O_6 = C_3 H_5 (O . C_{16} H_{31} O)^3$. Ist fast in allen Fetten und vielen der gewöhnlichen Fettgemische als einer der Hauptbestandtheile nachgewiesen. Aus Palmöl läßt es sich abscheiden, indem man dasselbe wiederholt abpreßt, den Rückstand, nachdem durch Behandlung mit heißem Alkohol die Palmitinsäure und Oelsäure daraus entfernt sind, in heißem Aether löst und aus der Lösung umkrystallisirt. Fein krystallinische Masse; erstarrt nach dem Schmelzen wachsartig und läßt sich dann leicht pulverisiren; ist in Alkohol wenig löslich, in heißem Aether sehr leicht löslich; zeigt je nach der Temperatur, bis zu welcher es vor dem Erstarren erhitzt war, verschiedene Schmelzpunkte, von denen der niedrigste 46°, der höchste 65,5° ist. Künstlich wird es erhalten durch mehrstündiges Erhitzen von Glycerin mit Palmitinsäure auf 270°.

Monostearin, $C_{21} H_{42} O_4 = C_3 H_5 (OH)^2 O . C_{18} H_{35} O$, bildet sich beim Erhitzen gleicher Gewichtstheile Stearinsäure und Glycerin auf 200°. Feine concentrisch vereinigte Nadeln; in kaltem Aether wenig

löslich; schmilzt bei 61°; läßt sich im luftleeren Raume unzersetzt destilliren.

Distearin, $C_{39}H_{76}O_5 = C_3H_5 . OH . (O . C_{18}H_{35}O)^2$, erhält man durch länger andauerndes Erhitzen gleicher Gewichtstheile Stearinsäure und Glycerin auf 100°, oder durch Erhitzen von Monostearin mit Stearinsäure auf 270°. Aus mikroskopischen Blättchen bestehende Masse, welche bei 58° schmilzt und bei 55° erstarrt.

Tristearin, $C_{57}H_{110}O_6 = C_3H_5(O . C_{18}H_{35}O)^3$. Bestandtheil der meisten natürlichen Fettgemische, namentlich reichlich in den Talgarten enthalten. Seine Trennung von den begleitenden Fetten beruht auf seiner Schwerlöslichkeit in Aether: geschmolzener Talg wird mehrmals mit kaltem Aether geschüttelt, die Aetherlösung abgegossen, der Rückstand wiederholt aus heißer Aetherlösung durch Erkalten krystallisirt. Ist in dem äußern Verhalten dem Tripalmitin sehr ähnlich, unterscheidet sich von demselben hauptsächlich durch höheren Schmelzpunkt; derselbe kann durch langsames Erstarren bis zu 69,7° gesteigert und wiederum bis zu 52° erniedrigt werden, indem man das Tristearin erstarren läßt, nachdem es mehr als 4° über seinen höchsten Schmelzpunkt hinaus erhitzt war. — Künstlich erhält man es durch mehrstündiges Erhitzen von Monostearin mit dem 20fachen Gewichte Stearinsäure auf 270°.

Das Triglycerin der Oelsäure ist das Triolein, Olein, Elain, $C_{57}H_{104}O_6 = C_3H_5(O . C_{18}H_{33}O)^3$. Die Darstellung dieses flüssigen Theils der meisten Fette beruht darauf, daß das Olein bei mäßigem Erwärmen eines nicht trocknenden Oeles mit concentrirter Natronlauge sich nicht so leicht verseift als das begleitende Palmitin und Stearin; es läßt sich daher aus einem solchen erwärmten Gemische von der gebildeten Seife abpressen. Farb-, geruch- und geschmacklose ölige Flüssigkeit von ungefähr 0,905 spec. Gew.; unlöslich in Wasser, schwerlöslich in wässerigem Weingeist, leicht löslich in absolutem Alkohol und in Aether; dient selbst als ausgezeichnetes Lösungsmittel für feste Fette; erstarrt erst bei den größten Kältegraden. An der Luft absorbirt es, besonders in der Wärme, reichlich Sauerstoff und wird dabei dickflüssig, schmierig und ranzig, ohne zu einem festen Firniß einzutrocknen. Durch Erhitzen zersetzt es sich in Acrolein und die bei der Oelsäure angegebenen Produkte der trocknen Destillation. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich auf, indem sich Oleinschwefelsäure und Glycerinschwefelsäure bilden. — Elaïdin, das dem Olein isomere Triglycerid der Elaïdinsäure, bildet sich aus Olein durch Einwirkung von salpetriger Säure. Es ist ein dem Stearin ähnliches festes Fett, welches bei + 32° schmilzt, in Aether leicht, in Alkohol schwer löslich ist. — Das Mono- und Di-Glycerid der Oelsäure sind künstlich aus Oelsäure und Glycerin darstellbare Verbindungen, deren Schmelzpunkt bei + 15° liegt.

Olin hat man den flüssigen Theil der an der Luft zu Firniß eintrocknenden Oele genannt. Ueber seine Zusammensetzung und sonstige chemische Natur, ebenso wie über die ihm zugehörige Olinsäure ist man bis jetzt nur sehr wenig unterrichtet. Von dem Olein resp. der Oleinsäure unterscheiden sich beiderlei Verbindungen u. a. dadurch, daß

sie mit salpetriger Säure nicht erstarren, also kein Elaïdin resp. Elaïdinsäure geben. Durch Einwirkung von Salpetersäure entstehen aus der Olinsäure nur Korksäure und Palmitinsäure. Das specifische Gewicht der trocknenden Oele ist im Allgemeinen größer als dasjenige der oleïnhaltigen; auch unterscheiden sie sich von diesen dadurch, daß sie weniger leicht ranzig werden, sich schwieriger verseifen, und durch starke Säuren leicht angegriffen werden.

Beim Erhitzen gleicher Theile Glycerin mit Bernsteinsäure auf 220° bildet sich das Succinin, $C_3 H_5 . OH . O_2 . C_4 H_4 O_2$, eine braune, harte, in Wasser, Weingeist und Aether unlösliche Masse.

§. 115. Die Wachsarten, repräsentirt durch das Bienenwachs und durch verschiedene Erzeugnisse des Pflanzenkörpers, sind schon in ihrem äußern Verhalten von den gewöhnlichen Fetten verschieden, namentlich durch den charakteristischen Glanz, die spröde Beschaffenheit in der Kälte, durch höhere Schmelztemperatur, geringere Löslichkeit in Alkohol ꝛc. Auch ihrer Zusammensetzung nach gehören sie nicht zu den Glyceriden, mögen aber dennoch hier als natürliche Fette ihre Stelle finden. — Das Bienenwachs besteht aus einem Gemische von Cerotinsäure und Myricin. Die Cerotinsäure ist der in heißem Alkohol leichter lösliche Theil des Bienenwachses; ihre wichtigsten Eigenschaften sind bereits in §. 86 angeführt. — Das Myricin, der in Alkohol schwer lösliche Theil des Bienenwachses, welcher durch Krystallisation aus Aether sich reinigen läßt und aus dieser Lösung sich in feinen federartigen Krystallen abscheidet, ist seiner Zusammensetzung nach Palmitinsäure-Myricyläther. Es ist in Alkohol schwer löslich, schmilzt bei 72°; wird von concentrirter Kalilauge oder durch alkoholische Kalilösung verseift, so daß sich palmitinsaures Kalium und Myricylalkohol bildet. Letzterer ist eine bei 85° schmelzende krystallinische Masse; verwandelt sich beim Erhitzen mit Natronkalk unter Entwickelung von Wasserstoff in die bei 88° schmelzende Melissinsäure, das höchste bis jetzt bekannte Glied der Fettsäurereihe. Das Bienenwachs schmilzt bei ungefähr 60—63°; ist in fetten und ätherischen Oelen löslich; giebt mit Salpetersäure behandelt ähnliche Produkte wie die andern Fette; zersetzt sich bei der Destillation in Kohlensäure, verschiedene Kohlenwasserstoffe der Fettsäurereihe, flüchtige und nichtflüchtige Fettsäuren, unter den letzteren Palmitinsäure. Die gelbe Farbe des ungebleichten Wachses rührt von einem eingemengten aromatisch riechenden, bitterlich schmeckenden, in heißem Weingeist löslichen Farbstoffe her; das Bleichen geschieht durch Schmelzen des Wachses zu dünnen Bändern, welche dem Sonnenlichte ausgesetzt werden. — Daß in dem Organismus der Bienen aus nur zuckerhaltiger Nahrung Wachs erzeugt werden kann, ist außer allen Zweifel gesetzt; damit ist aber noch keineswegs bewiesen, daß nicht unter ihren normalen Nahrungsbestandtheilen, z. B. dem Pollen, wachsartige Substanzen enthalten seien, welche für gewöhnlich das Material zur Bildung des Wachses abgeben.

Das chinesische Wachs, von welchem es noch zweifelhaft ist, ob es von dem Organismus des Insects (Coccus ceriferus) direct secernirt wird, oder ob es eine durch den Stich dieser Schildlaus erzeugte

krankhafte Absonderung der von jenen Thieren bewohnten Bäume (Fraxinus chinensis) ist, besteht seiner Hauptmasse nach aus Cerotinsäure-Cerylläther; ist im Ansehen dem Wallrath ähnlich; schmilzt bei 81°; löst sich in Alkohol und Aether selbst in der Wärme nur schwer. — Von den vegetabilischen Wachsarten sind einige, z. B. das bei 47,5° schmelzende Myricawachs, von den Früchten mehrerer Myrica-Arten (in Louisiana, Pensylvanien, am Cap) durch Auskochen mit Wasser gewonnen, den eigentlichen Fetten beizuzählen, andere dagegen in den Eigenschaften und der Zusammensetzung dem Bienenwachs nahe stehend. Zu den letzteren gehört z. B. der mit einem Harze gemengte im Palmwachse (nicht zu verwechseln mit dem Palmöl) vorkommende Stoff, durch Abschaben der Rinde von Ceroxylon andicola, und Auspressen unter heißem Wasser gewonnen; gelblich weiß; wenig in heißem Alkohol löslich; schmilzt bei 72°. Desgleichen das Carnaubawachs, aus den Blättern einer brasilianischen Palme ausschwitzend, scheidet sich aus der Lösung in Alkohol und Aether krystallinisch ab, schmilzt bei 83,5°; ist in der Kälte spröde. — Das die Blätter und Stengel des Zuckerrohrs, besonders der violetten Varietät, bedeckende Zuckerrohrwachs krystallisirt aus heißem Alkohol in feinen Blättchen, ist in kaltem Alkohol unlöslich; schmilzt bei 82°; giebt mit Natronkalk erhitzt die in Alkohol und Aether schwer, in Steinöl und Benzin leicht lösliche, bei 95,5° schmelzende Cerosinsäure, $C_{34} H_{68} O_2$. — Dem Zuckerrohrwachs ähnlich ist der die Cuticulargebilde überhaupt begleitende und sie imprägnirende wachsartige Stoff. Vielleicht ist dahin auch das Chlorophyllwachs zu zählen. — Das Wachs aus den Knospen von Populus nigra schmilzt erst bei einer den Siedepunkt des Wassers übersteigenden Temperatur.

Wachsartige Verbindungen befinden sich unter den Gemengtheilen der Verwesungsprodukte organischer Körper, also in den Humusgemischen, in den Braunkohlen und selbst in manchen Steinkohlen, jedoch in innigem Gemenge mit harzigen Substanzen, von welchen sie sich durch die gewöhnlichen Lösungsmittel nicht scheiden lassen, so daß genauere Untersuchungen über dieselben schwer ausführbar sind. Aus sächsischen Steinkohlen werden durch heißen Alkohol drei Verbindungen ausgezogen, die sich beim Erkalten gallertartig abscheiden, Geoceraïn, Geoceraïnsäure und Geomyricin. Die Geoceraïnsäure, $C_{28} H_{56} O_2$, schmilzt bei 82°; bei derselben Temperatur schmilzt auch das feine weiße Krystallnadeln bildende Geomyricin, $C_{34} H_{68} O_2$.

Wallrath ist der feste Bestandtheil eines Fettgemisches, welches in besonderen Höhlungen des Kopfes der Wallfische und Delphine vorkommt. Er befindet sich in einem oleïnreichen Fette gelöst, und scheidet sich daraus beim Erkalten krystallinisch ab. Der Name Sperma ceti rührt von der ehemaligen irrthümlichen Ansicht her, daß er das Sperma der Wallfische sei. Dem durch Auspressen und Umschmelzen in heißem Wasser gereinigten Wallrath läßt sich durch Kochen mit schwacher Kalilauge, Waschen mit heißem Wasser und Umkrystallisiren aus alkoholischer Lösung das adhärirende Fett entziehen. Glänzend weiße, geruch- und

geschmacklose Masse von großblättrig-krystallinischem Bruch; in Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen löslich; schmilzt bei 53,5°, und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Der Hauptbestandtheil des Wallrathes ist Palmitinsäure-Cetyläther. Verseift man den Wallrath mit weingeistiger Kalilauge, so erhält man beim Vermischen der noch heißen Lösung mit Chlorbaryum einen aus Cetylalkohol und palmitinsaurem Baryum bestehenden Niederschlag; durch Behandlung desselben mit heißem Weingeist wird der Cetylalkohol ausgezogen, und nach dem Verdampfen des Weingeistes durch Auflösen in Aether und Umkrystallisiren aus dieser Lösung gereinigt. Der **Cetylalkohol**, $C_{16}H_{34}O$, ist krystallinisch, farb-, geruch- und geschmacklos; schmilzt bei 50°; läßt sich unzersetzt destilliren; löst sich in Alkohol und Aether nach allen Verhältnissen; zersetzt sich mit Natronkalk erhitzt in Palmitinsäure und Wasserstoffgas. Außer dem Palmitinsäure-Cetyläther finden sich in geringerer Menge noch verschiedene andere homologe Aether der Stearinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure ꝛc.

§. 116. Unter **Seifen** versteht man im Allgemeinen die Verbindungen nicht flüchtiger Fettsäuren oder Fettsäuregemische (im weiteren Sinne des Wortes auch harziger Säuren) mit Metallen (sie sind also Salze), und bezeichnet die einzelnen Seifen sowohl nach den darin enthaltenen Basen, als auch nach den dazu verwandten Fetten z. B. Kali-, Natron-, Soda-Seife, Palmöl-, Cocosseife ꝛc. oder auch nach andern Rücksichten, z. B. nach dem Orte, von wo die Fabrikation einer besondern Art von Seifen ausgegangen ist — Marseiller Seife, venetianische Seife; ferner nach der Verschiedenheit in der allgemeinen Beschaffenheit — Kernseifen oder feste Seifen gegenüber den Schmierseifen; oder nach dem besonderen Verwendungszwecke z. B. Toiletteseifen; auch wohl nach gewissen Zuthaten und dem äußern Ansehen, — Mandelseife, marmorirte Seife u. dgl.; endlich nach dem bei der Fabrikation angewandten Verfahren — gefüllte Seifen, Schnellseifen. Nach der allgemeinen Bedeutung des Wortes sind auch die Calcium-, Blei-, Kupfer- ꝛc. Salze der Fettsäuren mit hierher zu rechnen, im gewöhnlichen Leben versteht man aber nur die allgemein gebrauchten Kali- oder Natron-Seifen darunter; die Seifen mit erdiger Basis finden überhaupt keine directe Anwendung. Der Gebrauch der Pflaster d. i. der Bleiseifen ist ein ausschließlich medicinischer. — **Die Fabrikation der Seifen** beruht im Wesentlichen auf der dem Verseifungsprocesse entsprechenden Zersetzung von Fetten durch Lösungen kaustischer Alkalien. Die Wahl der Materialien, das Verhältniß derselben, die Concentration der Laugen, die Art des Kochens und die weitere Behandlung richtet sich nach der Art der Seife, welche man haben will. Die festen Seifen sind natronhaltig und zugleich hat der Gehalt an höheren Gliedern der Fettsäurereihe, der Grad der Abtrocknung, sowie die Entfernung des Glycerins und des etwaigen überschüssigen Alkalis Antheil an der größeren Consistenz; während die Schmierseifen Kaliumsalze olinsäure- und oleïnsäurereicher Fettsäuregemische mit freiem Alkali und dem bei der Verseifung gebildeten Glycerin sind. Mit Uebergehung der näheren Details der Seifenfabrikation

beschränken wir uns auf eine kurze Beschreibung des Verfahrens, wonach man sich den Bedarf an fester Seife für den Haushalt aus den anderweitig nicht vortheilhafter zu verwendenden Fettabfällen selbst bereiten kann. Das Fett muß von Schwarten, Fleischresten und sonstigen Beimengungen, mit denen es verunreinigt ist, befreit sein; am einfachsten geschieht dies, indem man den ganzen Vorrath an unreiner Fettmasse in einem Kessel mit Wasser kocht und das reine Fett abschöpft. Die Aetznatronlauge verschafft man sich entweder aus einer Handlung oder durch Auflösen des sogenannten Seifensteins (Aetznatron im rohen Zustande) in Wasser und Verdünnen der Lösung bis zu einem specifischen Gewichte von 1,18 bis 1,2, entsprechend einem Gehalte von ungefähr 12 Proc. Aetznatron. Lauge von dieser Verdünnung genügt reichlich, um ein ihr gleiches Gewichtsquantum Fett zu verseifen. Man bringt zuerst die Lauge in einem geräumigen Kessel zum Kochen, fügt während das Kochen andauert das Fett in getheilten Portionen allmälig zu und setzt sodann das Kochen so lange fort, bis die Masse zu einem durchsichtigen Seifenleime von zäher Consistenz geworden ist. Hierauf gießt man ein der angewandten Fettmenge annähernd gleiches Quantum concentrirter Kochsalzlösung zu, kocht das Gemisch noch einmal auf und läßt nun den Inhalt des Kessels erkalten. Am folgenden Tage nimmt man die Seife als zusammenhängende feste Masse von der glycerinhaltigen Kochsalzlösung ab, braust sie zur Entfernung der adhärirenden Flüssigkeit mit etwas reinem Wasser ab, schneidet sie in Stücke, und läßt diese an einem trockenen Orte liegen, bis sie die gehörige Consistenz erlangt haben. Der Zusatz der Kochsalzlösung hatte die Bedeutung, die eigentliche Seife vermöge der Unlöslichkeit derselben in wässeriger Kochsalzlösung vom Glycerin und einem Theil des Wassers nebst dem in geringem Ueberschusse vorhanden gewesenen Aetznatron zu trennen. Füllt man den noch heißen Seifenleim, anstatt ihn mit Kochsalzlösung zu vermischen, in Formen, worin man ihn erkalten läßt, so erhält man eine mit jenen Stoffen gemengte Seife, welche beträchtliche Mengen einer schwachen Lauge oder selbst Salzwasser einschließen kann, ohne naß zu erscheinen, entsprechend aber dem größeren Wassergehalte minder werthvoll ist. — Anstatt Aetznatronlauge zum Seifenkochen zu verwenden, kann man sich, wie dies früher, ehe die Soda den gegenwärtigen wohlfeilen Preis hatte, allgemein geschah, einer kalihaltigen Lauge bedienen, welche man aus dem wässerigen Auszuge von Asche mittelst Aetzkalk bereitet. Beim Aussalzen des mittelst solcher Lauge gewonnenen Seifenleims zersetzt sich die Kaliseife mit dem Kochsalze, so daß Chlorkalium in der Unterlauge bleibt und eine Seife abgeschieden wird, welche aus einem Gemenge von fettsaurem Kalium mit mehr oder weniger prävalirendem fettsaurem Natrium besteht. Unter gar manchen Verhältnissen mag es ökonomisch gerechtfertigt sein, Holz- und sonstige Pflanzen-Aschen zu diesem Zwecke zu verwenden; auf dem Lande wird man immer besser daran thun, diese Aschen als Dünger, entweder unmittelbar oder zur Compostbereitung zu verwenden. Noch vielmehr aber ist jeder Hausfrau zu rathen: das Seifenkochen lieber ganz zu unterlassen und dafür die

Fettabfälle der Wirthschaft beim Seifensieder gegen fertige Seife einzutauschen. — Als Ausbeute kann man von 1 Gewichtstheil Fett $1^1/_2$ bis $1^3/_4$ harte Seife oder $2^1/_2$ Gewichtstheile Schmierseife rechnen. Der Unterschied in der Ausbeute liegt hauptsächlich in dem ungleichen Wassergehalte der Seifen begründet; letzterer beträgt bei guten Kernseifen gegen 25 Procent, bei Füllseife gewöhnlich 40 bis 50 Procent, und kann sich selbst noch darüber steigern, ohne daß die Seife dadurch eine weiche und nasse Beschaffenheit bekommt. — Zur Werthbestimmung einer Seife genügt für gewöhnlich die Ermittelung ihrer trockenen Substanz; genauer geschieht sie durch Feststellung der darin enthaltenen Fettsäuremenge, indem ein abgewogenes Quantum der zu prüfenden Seife in warmem Wasser gelöst, durch Zusatz einer wässerigen Säure zersetzt, und das ausgeschiedene Fettsäuregemisch nach dem Auswaschen mit reinem Wasser getrocknet und gewogen wird. Ein für viele Fälle nothwendiger Gegenstand der besonderen Prüfung ist auch die Menge und die Beschaffenheit der unorganischen Bestandtheile; man wird dabei berücksichtigen müssen, daß der Einfluß freien Alkalis für gewisse Zwecke nachtheilig sei, während er für gewöhnlich unschädlich ist, ja sogar für vortheilhaft gelten darf, indeß die Einmischung kohlensauren Alkalis mindestens etwas Ueberflüssiges ist, was man in Form von Soda jedenfalls wohlfeiler hat.

Da eine Seifenlösung mit erdigen Salzen einen aus fettsauren Erden bestehenden Niederschlag giebt, welcher den beabsichtigten waschenden Wirkungen der Seife nicht nur nicht entspricht, sondern denselben geradezu entgegen ist, indem er den zu reinigenden Zeugen leicht adhärirt, so ist beim Gebrauche der Seife auf die Verwendung weichen Wassers zu halten. Sollte nur hartes Wasser zur Verfügung stehen, so muß man aus demselben zuvor durch Sodalösung die erdigen Substanzen herausfällen. — Die Wirkung der Seifen beim Waschen läßt sich als combinirt aus einer chemischen und einer mechanischen herleiten. Mit überschüssigem Wasser in Berührung zersetzt sie sich in freies Alkali und ein unlösliches saures fettsaures Salz. Jenes wirkt erweichend und auflösend auf diejenigen Bestandtheile in den Verunreinigungen der Zeuge oder der menschlichen Haut, welche an und für sich unlöslich sind und als Befestigungsmittel für erdige oder staubige Substanzen dienen; sie werden durch das Alkali entweder geradezu aufgelöst, oder wenigstens in einen erweichten und aufgelockerten Zustand versetzt, welcher durch das saure fettsaure Salz zu einer eigentlichen Emulsion wird, und ein Hinwegspülen durch Wasser gestattet. Den auf dem freiwerdenden Alkali beruhenden Theil der Wirkung der Seife kann man erreichen durch die viel wohlfeilere unmittelbare Anwendung kohlensaurer Alkalien, indem man das zu waschende Zeug, bevor es mit Seife behandelt wird, mit schwacher Aschenlauge oder mit einer die Pflanzenfaser noch weniger angreifenden Sodalösung kocht. Es wird dadurch eine bedeutende Ersparniß an Seife und somit ein nicht geringer pecuniärer Gewinn erreicht. Seit einiger Zeit hat man Wasserglas (kieselsaures Natrium) als Hülfsmaterial neben der Seife zum Waschen empfohlen. Es soll

damit bis zu $^2/_3$ des ohne dieses Mittel erforderlichen Quantums Seife erspart werden. Die Wäsche wird in einem Gemische von 1 Theil flüssigem Wasserglas und 100 Theilen Wasser eingeweicht und bleibt damit 24 Stunden liegen; darauf wird sie mit dieser Lauge in heißem Wasser gewaschen und sodann nur einmal mit Seife nachgewaschen, während sonst ein dreimaliges Waschen mit Seife erforderlich war. Die so behandelte Wäsche wird sehr weiß und liegt sich nicht gelb. Blut- und Eiterflecke müssen jedoch zuvor mit Soda behandelt gewesen sein.

Säuren der fünften Gruppe.

§. 117. Die Säuren dieser Gruppe sind alle dreiatomig, verhalten sich aber in Hinsicht ihrer Basicität verschieden. Einbasisch ist die Glycerinsäure, $C_3 H_6 O_4$. Sie bildet sich aus dem Glycerin durch Oxydation mittelst Salpetersäure, auch durch freiwillige Zersetzung des Nitroglycerins. Sie bildet einen dicken unkrystallisirbaren Syrup und ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich; giebt beim Kochen mit Kalihydrat Oxalsäure und Milchsäure; beim Erhitzen verwandelt sie sich in eine hygroskopische gummiähnliche Masse. — Das Serin (Glyceraminsäure, Amidomilchsäure), $C_3 H_7 NO_3$, ist als Glycerinsäure anzusehen, in der ein Hydroxylmolekül durch NH_2 ersetzt ist. Entsteht, wenn Seidenleim (s. später) mit Schwefelsäure gekocht wird; harte, spröde Krystalle, die in heißem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich, in Alkohol und Aether unlöslich sind. Verwandelt sich beim Behandeln mit salpetriger Säure in Glycerinsäure. — Bis jetzt noch nicht künstlich dargestellt ist das in Harnsteinen und Harnsedimenten selten vorkommende Cystin, $C_3 H_7 NO_2 S$; es scheint Serin zu sein, in dem ein zweites Hydroxylmolekül durch SH ersetzt ist. Es wird rein erhalten, indem man die Blasensteine in Kalilauge löst und die Lösung mit Essigsäure zersetzt. Krystallisirt im reinen Zustande in farb-, geruch- und geschmacklosen Blättern, ist unlöslich in Alkohol, löst sich leicht in Säuren und Alkalien. — Bei der trocknen Destillation der Glycerinsäure entsteht die Brenztraubensäure, $C_3 H_4 O_3$. Auch aus der Weinsäure erhält man sie durch trockne Destillation, wenn man das ungefähr bei 220° übergehende Destillat derselben im Wasserbade rectificirt: Brenzweinsäure bleibt zurück, während Brenztraubensäure und Essigsäure überdestilliren. Dieses Gemenge wird mit kohlensaurem Blei digerirt, worauf sich nach einiger Zeit brenztraubensaures Blei abscheidet. Durch Zersetzung desselben mit Schwefelwasserstoff erhält man die Auflösung der freien Brenztraubensäure. Sie giebt beim Verdampfen einen unkrystallinischen Syrup, ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich, schmeckt scharf sauer mit bitterem Nachgeschmack; siedet bei 165—170°, zersetzt sich dabei aber theilweise in Kohlensäure und Brenzweinsäure. Nascirender Wasserstoff führt sie in Milchsäure über.

§. 118. Die Aepfelsäure, $C_4 H_6 O_5$, wurde von Scheele in

den unreifen Aepfeln entdeckt, später von Donavan in den Vogelbeeren. Die Aepfelsäure ist gewöhnlich ein Begleiter der Weinsäure und Citronensäure, und darf daher ebenso wie diese in allen sauren Frucht- und den meisten sonstigen Pflanzensäften vorausgesetzt werden. So ist sie z. B. nachgewiesen in den Kartoffeln, im Hauslauch (Sempervivum tectorum), in den Deckblättern der Haselnüsse ꝛc. In Verbindung mit Calcium und andern Metallen scheint sie den meisten Pflanzen anzugehören. Nach ihrer Beziehung zum Asparagin und wiederum dessen Zusammenhang mit dem Legumin zu urtheilen, spielt sie für den Chemismus in der lebenden Pflanze eine höchst wichtige Rolle. Es wird diese Annahme noch mehr bekräftigt durch die Mannigfaltigkeit von Zersetzungsprodukten, welche sie liefert, und unter welchen sich andere gleichfalls in den Pflanzen vorkommende Säuren befinden.

Darstellung. Das ergiebigste Material zu ihrer Bereitung sind die unreifen Früchte vom Sorbus aucuparia, welche auch gewöhnlich zur Darstellung der Aepfelsäure benutzt werden. Dieselbe geschieht auf folgende Weise: der Saft der genannten Früchte wird, nachdem er beinahe vollständig durch Kalkmilch neutralisirt ist, so lange gekocht, als sich noch neutrales äpfelsaures Calcium als sandiges Pulver niederschlägt. Die Ausscheidung dieser Verbindung vollendet sich beim Erkalten der Flüssigkeit. Man erhält auf diese Weise das Calciumsalz nur wenig gefärbt und anderweitig verunreinigt, während, wenn Kalkmilch im Ueberschuß oder auch nur bis zur vollständigen Neutralisation angewandt wird, der Niederschlag viel Farbstoff und andere fremde Beimengungen einschließt, von welchen er schwer zu reinigen ist. Das äpfelsaure Calcium wird mit kaltem Wasser ausgewaschen und dann in ein erwärmtes Gemisch von 1 Theil Salpetersäure und 10 Theilen Wasser eingetragen, bis die Auflösung gesättigt ist. Beim Erkalten derselben scheiden sich Krystalle von saurem äpfelsaurem Calcium ab, welche durch Umkrystallisiren aus einer heißen wässerigen Auflösung gereinigt werden. Durch Vermischen ihrer Auflösung mit essigsaurem Blei erhält man (im kalten Wasser) unlösliches äpfelsaures Blei, welches mit kaltem Wasser ausgewaschen, in Wasser angerührt und durch Schwefelwasserstoffgas zerlegt wird. Durch Erwärmung des Gemisches wird die Zerlegung befördert. Nachdem sie vollendet ist, filtrirt man die Auflösung der frei gemachten Aepfelsäure von dem Schwefelblei ab und dampft sie im Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz ein. Der Syrup erstarrt nach einiger Zeit zu einer festen Krystallmasse. — Ihre Bildung aus Asparagin wurde schon in §. 104 erwähnt.

Eigenschaften und Salze der Aepfelsäure. Die Aepfelsäure geht schwierig aus dem syrupförmigen in den krystallinischen Zustand über; geringe Beimengungen anderer Körper verhindern die Krystallisation. Die Krystalle sind farblos, schmelzen bei 100°, lösen sich leicht in Wasser und Weingeist und sind an der Luft zerfließlich. Der Geschmack ist intensiv sauer, zugleich herbe. Durch Salpetersäure wird sie leicht in Oxalsäure umgewandelt. Mit Schwefelsäure erwärmt zerfällt sie in Kohlenoxyd und Essigsäure. Mit Kalihydrat geschmolzen giebt sie

oxalsaures und essigsaures Kalium. Sie reducirt Goldsalze. Durch Jodwasserstoffsäure wird sie in Bernsteinsäure verwandelt.

Obschon die Aepfelsäure im Allgemeinen eine starke zweibasische Säure ist, so wird sie doch durch kohlensaures Calcium, Baryum und Magnesium nicht vollständig neutralisirt. Sie bildet neutrale und saure Salze, von welchen die letzteren durch die Neigung zu krystallisiren und große Krystalle zu bilden ausgezeichnet sind. Charakteristisch ist ihr Verhalten gegen essigsaures Blei: der Niederschlag, welchen dieses Bleisalz in einer Auflösung von Aepfelsäure hervorbringt, ist zuerst weiß, von käsigem Aussehen, wird aber nach einiger Zeit krystallinisch. Mit kochendem Wasser behandelt, bäckt er zu einer harzähnlichen Masse zusammen, welche sich schwer löst, während das äpfelsaure Blei, allmälig mit Wasser erwärmt, sich auflöst und aus der Auflösung beim Erkalten wieder in Krystallen ausscheidet. Auch erkennt man die Aepfelsäure daran, daß sie weder durch Chlorcalcium noch durch Kalkwasser gefällt wird; das schwerlösliche Calciumsalz schlägt sich erst beim Kochen des Gemisches nieder. Die neutralen Alkalisalze der Aepfelsäure sind zerfließlich und krystallisiren nicht; die sauren krystallisiren leicht. Von Calciumsalzen sind außer dem sauren mehrere neutrale bekannt, die sich durch verschiedenen Gehalt an Krystallwasser unterscheiden.

Zersetzungsprodukte der Aepfelsäure. Theils durch Erhitzen, theils durch einen Fermentationsproceß erleidet die Aepfelsäure eigenthümliche Umwandlungen; durch Erhitzen wird sie in die schon erwähnten beiden Säuren Fumarsäure und Maleïnsäure verwandelt; durch Fermentation verwandelt sich sowohl die Aepfelsäure als das Asparagin und die Asparaginsäure in Bernsteinsäure. — Eine der wichtigsten und interessantesten Zersetzungen erleidet die Aepfelsäure unter dem Einfluß eines eigenthümlichen Gährungsprocesses, den man wegen des dabei sich bildenden Produktes Bernsteinsäure-Gährung nennen kann. Nachdem schon früher Piria die Beobachtung gemacht hatte, daß unreines Asparagin in wässeriger Auflösung sich unter Trübung der Flüssigkeit und reichlicher Entwickelung von Vibrionen in bernsteinsaures Ammonium umwandelt, machte Dessaignes die Entdeckung, daß mit Wasser befeuchtetes äpfelsaures Calcium, in einem offnen Gefäße an der Luft mehrere Monate lang sich selbst überlassen, allmälig eine schleimige Substanz, Krystalle von kohlensaurem Calcium und feine Prismen von dem Calciumsalze der Bernsteinsäure bildet. Liebig bestätigte diese Entdeckung und erweiterte sie dahin, daß jene Zersetzung der Aepfelsäure am besten durch eine geringe Quantität einer fäulnißfähigen thierischen Substanz, z. B. Käse, Fibrin, oder durch Hefe eingeleitet wird. Schreitet die Fäulniß der die Gährung einleitenden Substanz zu rasch vor, oder wird die Zersetzung durch zu große Wärme beschleunigt, so wird die Ausbeute an Bernsteinsäure geringer, indem sich statt der Essigsäure und Kohlensäure, welche neben der Bernsteinsäure entstehen, noch Buttersäure und Wasserstoffgas bilden. — Auch im thierischen Organismus erleidet die Aepfelsäure eine ähnliche Umwandlung, denn im Harn erscheint sie als Bernsteinsäure wieder.

Eine dreibasische hierher gehörende Säure ist die Aconitsäure, $C_6 H_6 O_6$, die sich in verschiedenen Arten der Gattung Equisetum (daher auch der Name Equisetsäure), ferner in Aconitum Napellus und in Delphinium consolida als Calciumsalz, auch frei findet. Aus dem geklärten Safte dieser Pflanzen wird sie dargestellt, indem man denselben durch kohlensaures Natrium neutralisirt, durch essigsaures Baryum die Schwefelsäure und Phosphorsäure fällt, das Filtrat mit Bleizuckerlösung vermischt und das so gefällte aconitsaure Blei durch Schwefelwasserstoff zerlegt; die von dem Schwefelblei abfiltrirte Auflösung der noch unreinen Aconitsäure wird abgedampft und aus dem Rückstande durch Aether die Säure aufgelöst; nach dem Verdunsten des Aethers wird sie wieder mit Wasser behandelt, aus dieser wässerigen Lösung scheidet sie sich im Vacuum krystallinisch ab. — Aehnlich dem äpfelsauren Calcium verwandelt sich auch das aconitsaure Calcium durch einen mittelst Käse eingeleiteten Gährungsproceß in das bernsteinsaure Salz. — Ob die Aconitsäure im Schachtelhalm (Duwock) einen Antheil hat an der nachtheiligen Wirkung dieser Pflanzen auf das Wohlbefinden und die Milchergiebigkeit der Kühe, die solches Heu fressen, oder ob jene Wirkungen von einem andern Bestandtheile der Pflanzen herrühren, bedarf noch näherer Prüfung. — Künstlich erhält man die Aconitsäure durch rasches Erhitzen der Citronensäure, bis sich ölige Streifen im Halse der Retorte zeigen, und Ausziehen des Rückstandes mit Aether.

Sechste Gruppe.

§. 119. Von den viersäurigen Alkoholen der Formel $C_n H_{2n+2} O_4$ ist nur einer bekannt; es ist der Erythrit, $C_4 H_{10} O_4 = C_4 H_6 (OH)^4$, auch unter dem Namen Phycit bekannt. Er findet sich in Protococcus vulgaris, der allverbreiteten einzelligen mikroskopischen Alge, und entsteht auch bei der Zersetzung des in verschiedenen Flechten enthaltenen Erythrins mit Alkalien oder alkalischen Erden. Zu seiner Darstellung werden die Flechten mit Kalkmilch ausgezogen, der Auszug bis auf $^1/_4$ eingedampft, der Kalk mit Kohlensäure ausgefällt, das Filtrat zur Syrupsconsistenz verdunstet, mit Weingeist vermischt und zur Krystallisation hingestellt. Er krystallisirt leicht in großen farblosen Säulen, schmilzt bei 120° und verflüchtigt sich bei 300° unter theilweiser Zersetzung. In Wasser ist er leicht, in Alkohol schwer löslich.

Unter den Säuren dieser Reihe nimmt unsere Aufmerksamkeit besonders in Anspruch die zweibasische, einatomige

Weinsäure oder Weinsteinsäure, $C_4 H_6 O_6$.

§. 120. Sie wurde zuerst 1770 von Scheele dargestellt, und zwar aus dem Weinstein, nach welchem die Säure auch benannt ist.

Vorkommen. Der Weinstein ist das saure Kaliumsalz der Weinsäure, welches sich aus dem Wein bei dessen Gährung abscheidet. Dieses Salz befand sich in dem Weinmoste bereits aufgelöst, ist also nicht erst ein Produkt der alkoholischen Gährung, sondern ein Bestandtheil des Traubensaftes. In der Form von saurem weinsaurem Kalium befindet sich die Weinsäure auch in dem Safte von allen übrigen Theilen der Weinrebe, und bedingt deren sauren Geschmack. Neben diesem Kaliumsalz ist in allen sauren Weinen, und besonders im Safte unreifer Trauben auch noch freie Weinsäure enthalten. Das Natrium- und Calciumsalz der Weinsäure treten ihrer Menge nach gegen das Kaliumsalz stets sehr zurück im Traubensafte, sie vermehren oder vermindern sich je nach der Bodenbeschaffenheit. Von dem sonstigen Vorkommen der Weinsäure ist zu bemerken, daß sie im freien Zustande und als Begleiter mehrerer anderer Pflanzensäuren einen Bestandtheil aller sauren Früchte und vieler sonstigen sauren Pflanzensäfte ausmacht. Noch allgemeiner findet sie sich in Verbindungen mit Metallen, namentlich Kalium und Calcium, durch die ganze Pflanzenwelt verbreitet, und möchte überhaupt in der Häufigkeit des Vorkommens der Oxalsäure nur wenig nachstehen. Es erscheint daher überflüssig, alle diejenigen Gewächse, in welchen man sie bisher besonders nachgewiesen hat, einzeln aufzuführen. Von den landwirthschaftlichen Culturgewächsen gehören u. a. hierher die Kartoffeln, Topinamburs, Krapp. Künstlich erhält man sie durch Kochen der Salze der Dibrombernsteinsäure, sowie in geringer Menge bei der Oxydation der Kohlehydrate mittelst Salpetersäure.

Darstellung. Da der Weinstein diejenige weinsaure Verbindung ist, welche man am leichtesten und wohlfeilsten in genügender Menge und in der gehörigen Reinheit haben kann, so wählt man ihn als Material zur Abscheidung der freien Weinsäure. Es wird in einem Gefäße Wasser gekocht, und portionsweise abwechselnd gereinigter Weinstein und Schlemmkreide (fein vertheiltes kohlensaures Calcium) hineingeworfen. Der Weinstein muß sich jedesmal gelöst haben, ehe das kohlensaure Calcium hinzukommt, und von dem letzteren schüttet man hinzu, so lange noch ein Aufbrausen erfolgt. Auf 100 Theile Weinstein werden ungefähr 30 Theile Kreide verbraucht. Es bildet sich schwerlösliches weinsaures Calcium und aufgelöst bleibendes neutrales weinsaures Kalium; betrachtet man nämlich den Weinstein als neutrales weinsaures Kalium, verbunden mit freier Weinsäure, so wirkt nur die letztere zersetzend auf das kohlensaure Calcium, indem sie die Kohlensäure austreibt und sich des Calciums bemächtigt, während das neutrale weinsaure Kalium keine Veränderungen erleidet. Zu dem Gemische fügt man nun noch so viel einer Auflösung von Chlorcalcium hinzu, daß die Menge des in dieser Auflösung enthaltenen wasserfreien Chlorcalciums ungefähr $^1/_3$ vom Gewichte des verbrauchten Weinsteins beträgt. Das Chlorcalcium und das neutrale weinsaure Kalium zersetzen sich gegenseitig, so daß weinsaures Calcium niederfällt und Chlorkalium aufgelöst bleibt. Das weinsaure Calcium wird darauf filtrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und durch Schwefelsäure zersetzt. Von der letzteren wendet man auf 100 Theile

verbrauchten Weinsteins gegen 52 Theile an, und verdünnt sie zuvor mit ihrer 3—4fachen Menge Wasser. Die Schwefelsäure scheidet aus dem weinsauren Calcium die Weinsäure ab; die Auflösung der letzteren wird von dem schwerlöslichen schwefelsauren Calcium durch Filtration, Auswaschen und Abpressen des Filterinhaltes getrennt. Die filtrirte Flüssigkeit dampft man in einem Bleigefäße, und nachdem sie eine größere Concentration erlangt hat, in einer Porcellanschale ab, bis sie dünne Syrupsconsistenz erlangt hat, gießt sie dann von dem während der Verdampfung ausgeschiedenen Gyps ab, und stellt sie an einen warmen Ort, wo die Weinsäure herauskrystallisirt. Die Krystalle werden durch Umkrystallisiren, und wenn die Auflösung gefärbt ist, mit Hülfe von etwas Kohle gereinigt. Gegenwart von freier Schwefelsäure befördert, aufgelöstes weinsaures Calcium hindert die Krystallisation. Die Schwefelsäure läßt sich durch eine entsprechende Menge Bleioxyd, womit sie eine unlösliche Verbindung bildet, entfernen. Das etwa aufgelöste Bleioxyd wird durch Schwefelwasserstoff entfernt. — Die fabrikmäßige Darstellung der Weinsäure geschieht hauptsächlich wegen ihrer Verwendung in der Färberei und zu andern ähnlichen Zwecken, desgleichen in der Medicin zu Brausepulver.

§. 121. Eigenschaften und Zersetzungsprodukte. Die Weinsäure scheidet sich aus der concentrirten wässerigen Lösung in großen, schönen farblosen Krystallen (vierseitigen Säulen oder auch tafelförmigen sechsseitigen Prismen) ab, deren Grundform ein schiefes rhombisches Prisma, und deren spec. Gew. = 1,75 ist. Beim Erwärmen werden die Krystalle polar-elektrisch. An der Luft hält sich die krystallisirte Weinsäure unverändert. Zu ihrer Auflösung braucht sie die $1^1/_2$fache Menge kaltes und die Hälfte ihres Gewichtes kochendes Wasser. Auch in Alkohol ist sie leicht löslich. Die wässerige Lösung schmeckt intensiv sauer und ist ohne Geruch. Die verdünnte Lösung zeichnet sich dadurch aus, daß sie leicht schimmelt, wobei die Säure eine Zersetzung erleidet. Ferner hat die wässerige Lösung der Weinsäure das Vermögen, die Polarisationsebene zu drehen. Dasselbe wird durch Wärme vermehrt, zeigt sich auch in der Lösung der Salze oft noch stärker als in der der freien Säure; die aus Dibrombernsteinsäure dargestellte Weinsäure ist optisch unwirksam.

Die Weinsäure schmilzt bei 135° und geht dabei in die isomere, bei 120° schmelzende Metaweinsäure über, deren Salze schwerer krystallisiren, aber leichter löslich sind als die der Weinsäure und beim Kochen ihrer Lösung in Weinsäuresalze übergehen. Beim Erhitzen auf 140—150° entsteht durch Verlust von Wasser (aus 2 Molekülen Weinsäure tritt 1 Mol. Wasser aus) die Isoweinsäure, Tartralsäure, $C_8 H_{10} O_{11}$, eine amorphe, zerfließliche Säure, deren Lösung sowie die ihrer Salze allmälig wieder in Weinsäure resp. Weinsäuresalze übergeht. Wird Weinsäure schnell bis zum Aufblähen erhitzt, so entsteht Tartrelsäure, $C_4 H_4 O_5$; diese ist krystallisirbar, bildet aber unkrystallisirbare Salze. Bei stärkerem Erhitzen geht die Weinsäure in das der Tartrelsäure isomere Weinsäure-Anhydrid über. Dasselbe ist in Wasser,

Weingeist und Aether unlöslich, nimmt aber in Berührung mit Wasser von diesem so viel auf, daß es sich allmälig in Weinsäure umwandelt. Die Auflösung in Wasser und die Ueberführung in Weinsäure wird durch Gegenwart von Alkalien befördert. Wird die Erhitzung der Weinsäure noch weiter fortgesetzt, wird dieselbe also der trocknen Destillation unterworfen, so zerfällt sie in Wasser, Kohlensäure, Brenztraubensäure und Brenzweinsäure; zugleich aber entstehen noch mehr oder weniger Essigsäure, Kohlenwasserstoffe und brenzliche Oele.

In Bezug auf die Veränderungen der Weinsäure unter sonstigen zersetzenden Einflüssen ist noch Folgendes hervorzuheben: Mit verdünnter Schwefelsäure längere Zeit gekocht giebt sie Brenzweinsäure, Traubensäure und optisch unwirksame Weinsäure. Mit Jodwasserstoffsäure giebt sie Aepfelsäure und Bernsteinsäure. — Vermischt man eine Auflösung von neutralem weinsaurem Kalium oder Natrium, oder in Wasser suspendirtem weinsaurem Calcium mit organischen Substanzen, welche sehr zur Fäulniß disponirt sind, z. B. Käse oder Hefe, so tritt alsbald eine lebhafte Gährung ein, wobei sich lebhaft Wasserstoffgas entwickelt, und man findet nach einiger Zeit in der Flüssigkeit Salze der Buttteressigsäure, $C_6 H_{12} O_4$. Diese Säure läßt sich allerdings isoliren, kann aber durch fractionirte Destillation in Buttersäure und Essigsäure zerlegt werden.

Durch Braunstein und andere Superoxyde sowie durch übermangansaures Kalium ꝛc. wird die Weinsäure in Ameisensäure, Kohlensäure und Wasser zersetzt. Mit concentrirter Salpetersäure giebt sie Nitroweinsäure, $C_4 H_4 (NO_2)^2 O_6$, deren Lösung sich aber rasch zersetzt und beim freiwilligen Verdunsten die schon erwähnte Tartronsäure liefert.

§. 122. Salze der Weinsäure. Die Weinsäure ist eine starke zweibasische Säure. Dabei zeichnet sie sich aus durch die Neigung, saure Salze und Doppelsalze zu bilden. Die neutralen Verbindungen der Weinsäure mit den Alkali-Metallen sind in Wasser leicht, die sauren Salze, besonders das Kalium- und Ammoniumsalz, ziemlich schwer löslich. Diese Schwerlöslichkeit wird auch nicht durch überschüssige Weinsäure aufgehoben, aber durch stärkere Mineralsäuren sehr vermindert. Die neutralen Salze mit den Metallen der alkalischen Erden und den schweren Metallen sind in Wasser unlöslich oder schwerlöslich, lösen sich aber in freier Weinsäure und anderen Säuren, desgleichen in wässerigen Alkalien. Für die Erkennung der Weinsäure ist das Verhalten des sauren weinsauren Kaliums, von welchem nachher noch näher die Rede sein wird, und des weinsauren Calciums, welches zwar an und für sich unlöslich ist, aber nicht nur in freier Weinsäure, sondern auch in Salmiak (Unterschied von der Traubensäure) löslich ist, sehr charakteristisch. — Die Weinsäure verhindert die Fällung der Thonerde, des Eisenoxyds und vieler Oxyde von schweren Metallen durch Alkalien. Von dieser Eigenthümlichkeit der Weinsäure wird in der analytischen Chemie Anwendung gemacht. — Von den Salzen der Weinsäure heben wir besonders diejenigen hervor, welche entweder in den Pflanzensäften enthalten sind, oder sich durch sonstige allgemein wichtige Beziehungen auszeichnen.

Neutrales weinsaures Kalium, $C_4 H_4 O_6 K_2$; man erhält es dadurch, daß man gereinigten Weinstein mit kohlensaurem Kalium neutralisirt. Aus der Auflösung scheidet es sich in deutlich ausgebildeten Krystallen ab, welche in Wasser leicht, in Weingeist schwer löslich sind. Es schmeckt milde salzig, etwas bitterlich. Aus feuchter Luft zieht es Wasser an. Säuren schlagen aus der Auflösung Weinstein nieder. Technisch wird dieses Salz zur Entsäuerung der sauren Weine angewandt; diese Wirkung beruht darauf, daß die freie Weinsäure, welche neben dem Weinstein in jenen Säuren aufgelöst ist, mit dem neutralen Kaliumsalze das schwerlösliche saure Salz bildet, welches sich dann mit dem übrigen Weinstein aus dem Weine ausscheidet, oder wenn es aufgelöst bleiben sollte, doch dem Wein einen minder sauren Geschmack verleiht, als die freie Säure. Setzt man zu 100 Theilen einer Flüssigkeit, welche 1 Gewichtstheil freier Säure enthält, $1^1/_2$ Gewichtstheile neutrales weinsaures Kalium, so scheiden sich bei 18—19° 2 Gewichtstheile Weinstein krystallinisch aus, während die Flüssigkeit $^1/_2$ Gewichtstheil desselben aufgelöst behält, worin nur 0,2 Gewichtstheile der ursprünglichen Säure enthalten sind. Da man nun die abgelagerten Weine als mit Weinstein gesättigt ansehen kann, so muß durch einen passenden Zusatz von neutralem weinsaurem Kalium auch alle freie Säure abgeschieden werden können. Die Neutralisation der freien Säure des Weines durch Alkalien oder alkalische Erden würde den Geschmack des Weines beeinträchtigen. Die jedesmal erforderliche Menge des weinsauren Kaliums muß durch einen Versuch im Kleinen ausprobirt werden. Auch darf die Säure vor vollendeter Gährung nicht beseitigt werden, da sie einen Antheil an der Erzeugung des Bouquets im Weine hat.

Saures weinsaures Kalium, Weinstein (cremor tartari), $C_4 H_4 O_6 HK$. Das häufige Vorkommen der Weinsäure und die gleichzeitige Gegenwart von Kali in den Gewächsen ist die Ursache, daß das saure weinsaure Kalium fast in jedem sauren Pflanzensafte vorausgesetzt werden kann, da wegen der Schwerlöslichkeit dieses Salzes dasselbe sich leicht aus andern Kaliumsalzen bilden kann, wenn Weinsäure zugegen ist. Besonders reichlich findet es sich im Traubensafte, und zwar neben einer meistens nur geringeren Menge von andern weinsauren Salzen, bei sauren Weinen zugleich neben freier Weinsäure. Der Gehalt der Weine an Weinstein ist sehr verschieden nach der Art des Weines und besonders nach Beschaffenheit des Klimas, des Jahrganges, der Reife und des Bodens. Unreife Trauben enthalten mehr als reife. Der Weinstein schlägt sich hauptsächlich bei der Nachgährung des Weines an der innern Wand der Fässer als mehr oder weniger dicke steinartige Krusten nieder, welche von weißem Wein schmutzig gelb oder bräunlich, von rothem Wein braunroth gefärbt sind, und außer dem Farbstoffe noch andere weinsaure Salze und mancherlei Verunreinigungen, z. B. Hefe, Theile von Weinkörnern ꝛc. einschließen, roher Weinstein. Weine von schlechten Jahrgängen setzen schon im ersten Jahre Weinstein ab; gewöhnlich geht diese Ablagerung erst später vor sich nach Maßgabe der Verdunstung des Wassers durch das Holz der Fässer, und namentlich

mit Vermehrung des Alkoholgehaltes im Wein, da das saure weinsaure Kalium in weingeisthaltigen Flüssigkeiten viel weniger löslich ist als in reinem Wasser.

Die Darstellung des reinen sauren weinsauren Kaliums beruht auf der Reinigung des rohen Weinsteins, oder des im Großen raffinirten Weinsteins, welcher als Weinsteinrahm, cremor tartari, im Handel zu haben ist. Die Bereitung des letzteren geschieht auf folgende Weise: der rohe Weinstein wird unter verticalen Mühlsteinen gepulvert, in kochendem Wasser aufgelöst, die gesättigte Auflösung kochend heiß filtrirt und zur Krystallisation hingestellt. Der größte Theil des Salzes scheidet sich beim Erkalten ab. Man nimmt die Krystalle aus der Mutterlauge, welche zur Auflösung neuer Mengen rohen Weinsteins verwendet wird, löst sie wieder in heißem Wasser, versetzt sie mit 4 bis 5 Procent wenig kohlensaures Calcium enthaltendem Thon, dampft die geklärte Flüssigkeit ab, worauf in den Krystallgefäßen der gereinigte Weinstein sich abscheidet. Der Thon dient dazu, den Farbstoff auszuscheiden, und vermöge seines geringen Gehaltes an kohlensaurem Calcium das lösliche saure weinsaure Calcium in das unlösliche neutrale Salz zu verwandeln. Um die letzten Antheile von Kalk aus dem so dargestellten, überhaupt aus dem käuflichen gereinigten Weinstein zu entfernen, und ein vollkommen reines Salz darzustellen, genügt es, den gepulverten Weinstein mit seinem gleichen Gewichte destillirten Wassers und $^1/_{10}$ seines Gewichtes Salzsäure auszuziehen, und darauf mit kaltem Wasser auszuwaschen. Zu dieser Auswaschung kann man sich, um Zeit und Weinstein zu sparen, einer thönernen Zuckerhutsform und eines ähnlichen Verfahrens wie beim Decken des Zuckers bedienen.

Eigenschaften. Weiße oder durchscheinende harte Krystalle, welche zum rhombischen Systeme gehören, und gewöhnlich zu unsymmetrisch zusammenhängenden Krusten vereinigt sind. Das Salz braucht zu seiner Auflösung bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr 200, in der Siedehitze 15 Theile Wasser, so daß also aus einer heißgesättigten Auflösung beim Erkalten nur $^1/_{12}$ des Salzes aufgelöst bleibt, indem das Uebrige sich ausscheidet. Die Krystalle knirschen zwischen den Zähnen und schmecken säuerlich. Ebenso reagirt auch die Auflösung sauer. In Alkohol, und selbst in einer wässerigen weingeistigen Mischung, welche nur 75 Procent Alkohol enthält, ist der Weinstein vollkommen unlöslich. Wegen seiner geringen Löslichkeit schlägt sich das saure weinsaure Kalium überall nieder, wo Kali oder Kaliumsalze in nicht zu verdünnter Lösung mit überschüssiger Weinsäure zusammenkommen. Viel vollständiger geschieht dies, wenn die Flüssigkeit mit Alkohol vermischt wird. Auf diese Weise kann Weinsäure als ein vorzügliches Mittel zur Erkennung und selbst quantitativen Bestimmung des Kalis dienen, da sogar aus einer Auflösung von schwefelsaurem Kalium, wenn dieselbe mit Weinsäure und mit ihrem dreifachen Volum Alkohol vermischt wird, alles Kali als saures weinsaures Salz abgeschieden wird.

Die Benutzung des Weinsteins ist eine sehr mannigfaltige: er dient zur Bereitung des Kaliums und aller reinen Salze dieses Metalls.

Schwarzen Fluß nennt man das durch Glühen desselben gewonnene Gemenge von kohlensaurem Kalium mit fein vertheilter Kohle; durch Glühen beim Zutritt der Luft oder mit beigemengtem Salpeter wird daraus der weiße Fluß. Beim Erhitzen des Weinsteins, ebenso der Weinsäure und aller ihrer Salze, entwickelt sich ein höchst charakteristischer caramelartiger Geruch, der ganz an den des gebrannten Zuckers erinnert. Man gebraucht den Weinstein ferner zur Bereitung der Weinsäure, in der Färberei, zum Blanksieden verschiedener Metalle und sonst häufig, wo Metallflächen von Oxydhaut zu reinigen sind; als Zusatz zum Weinessig, als Medicament und zur Darstellung vieler pharmaceutischer Präparate.

Weinsaures Natrium. Das neutrale Salz nach der Formel $C_4 H_4 O_6 Na_2 + 2 H_2 O$ löst sich in jeder Quantität kochendem und in 5 Theilen kaltem Wasser, gar nicht in Alkohol. Dasselbe ist unter andern darum bemerkenswerth, weil es sich beim Einschütten von Brausepulver in Wasser bildet. Es ist dies nämlich ein Gemisch von saurem kohlensaurem Natrium mit pulverisirter Weinsäure in einem solchen Verhältniß, daß nach der Zersetzung des ersteren durch die Weinsäure in Berührung mit Wasser ungefähr neutrales weinsaures Natrium entsteht. Werden von beiden Substanzen gleiche Gewichtstheile genommen, so entspricht dies einer etwas größeren Menge Weinsäure, als um das neutrale Salz hervorzubringen. Das in Wasser geschüttete Brausepulver, als Getränk gebraucht, wirkt hauptsächlich durch die viele freie und zum Theil erst im Magen frei werdende Kohlensäure, und demnächst durch das entstehende Natriumsalz.

Das saure weinsaure Natrium, $C_4 H_4 O_6 H Na + H_2 O$, ist zuweilen dem rohen Weinstein beigemengt, geht aber wegen seiner viel größeren Löslichkeit in Wasser nicht in den gereinigten Weinstein über. Es löst sich in 8 Thln. kaltem und in 1,8 kochendem Wasser, nicht in Alkohol.

Neutrales weinsaures Calcium, $C_4 H_4 O_6 Ca + 4 H_2 O$, ist ein sehr gewöhnlicher Gemengtheil rohen und gereinigten Weinsteins, auf welchem man es nicht selten in regelmäßigen Octaëdern krystallisirt findet. Aus der wässerigen Lösung von neutralem weinsaurem Kalium mit einer Chlorcalciumlösung oder einem andern neutralen Calciumsalze niedergeschlagen, stellt es ein weißes geschmackloses Pulver dar; aus der heißen Auflösung krystallisirt, bildet es seidenglänzende Nadeln. Wird Kalkwasser mit überschüssiger Weinsäure versetzt, so setzt es sich in größeren Krystallen ab. Es erfordert zu seiner Auflösung 352 Theile kochendes und 6000 Theile kaltes Wasser. Gegenwart anderer weinsaurer Salze erhöht seine Löslichkeit, desgleichen Kalilauge, Essigsäure, Mineralsäuren und Ammoniumsalze. Löst man weinsaures Calcium in verdünnter Salzsäure und neutralisirt die Flüssigkeit mit Ammoniak, so schlägt es sich nur unvollständig und erst nach einiger Zeit wieder nieder.

Als Beispiele von Doppelsalzen, welche die Weinsäure bildet, mögen folgende dienen:

Weinsaures Natrium-Kalium (Seignette-Salz)
$C_4 H_4 O_6 K Na + 4 H_2 O$ (tartarus natronatus);

es bildet sich, wenn Weinstein mit kohlensaurem Natrium gesättigt wird, und bildet große, luftbeständige, leicht lösliche Krystalle. Weinsaures Kalium-Ammonium (tartarus ammoniatus), $C_4 H_4 O_6 K N H_4$, durch Neutralisiren von Weinstein mit Ammoniak erhalten. Boraxweinstein (tartarus boraxatus), $C_4 H_4 O_6 K BO$, aus Borax und Weinstein, ist eine amorphe hygroskopische Masse. Bekannter ist endlich noch das weinsaure Antimonyl-Kalium oder der Brechweinstein, $C_4 H_4 O_6 (Sb O) K + {}^1/_2 H_2 O$. Man erhält es durch Digeriren von Antimonoxyd und Weinstein. Krystallisirt in großen rhombischen Octaëdern oder Tetraëdern, die bei 108° ihr Krystallwasser verlieren und dabei weiß und undurchsichtig werden; ausgezeichnet durch seine brechenerregenden Wirkungen.

§. 123. Die Traubensäure bietet im Vergleich mit der Weinsäure eines der schönsten Beispiele von Isomerie im engern Sinne dar. Sie kommt neben der Weinsäure im Safte der Weintrauben vor, und begleitet den Weinstein als Calciumsalz und als saures Kaliumsalz. Der relative Gehalt an Traubensäure neben der Weinsäure ist in verschiedenen Weinsteinsorten so ungleich, daß sie manchmal sehr leicht sich nachweisen und in bemerkenswerther Menge abscheiden läßt, in einer andern Weinsteinsorte dagegen kaum Spuren derselben entdeckt werden können. Sie wird ganz so wie die Weinsäure dargestellt und als Nebenprodukt bei deren Bereitung aus dem Weinstein gewonnen. Die Gewinnung gründet sich auf ihre geringere Löslichkeit in Wasser, weshalb sie aus der abgedampften Lösung beider Säuren eher als die Weinsäure herauskrystallisirt. Künstlich erhält man sie durch Erhitzen des weinsauren Cinchonins auf 170° und bei der Oxydation verschiedener Kohlehydrate.

Die Krystalle der Traubensäure sind klare rhombische Säulen mit einem Molekül Krystallwasser, welches sie bei 100° verlieren. Zu ihrer Auflösung erfordern sie $5^3/_4$ Theile kaltes Wasser. In heißem Wasser sind sie weit löslicher, so daß aus der heißen gesättigten Auflösung der größte Theil der Säure beim Erkalten herauskrystallisirt. In dem stark sauren Geschmack und dem Verhalten zu Basen gleicht die Traubensäure der isomeren Weinsäure. Viele ihrer Salze stimmen in dem Wassergehalte, also überhaupt in der Zusammensetzung, in der Krystallform, im specifischen Gewichte, den Löslichkeitsverhältnissen und andern Eigenschaften so nahe mit den entsprechenden Verbindungen der Weinsäure überein, daß beiderlei Salze häufig kaum von einander zu unterscheiden sind. Zu den Merkmalen, durch welche man die Traubensäure erkennt und namentlich von der Weinsäure unterscheidet, gehört das Verhalten ihres Calciumsalzes. Dieses schlägt sich nämlich auch dann beim Vermischen von wässeriger Traubensäure mit aufgelösten Calciumsalzen nieder, wenn die Auflösung zugleich Salmiak enthält.

Sättigt man eine Lösung von traubensaurem Natrium mit Ammoniak und läßt das entstandene Doppelsalz langsam krystallisiren, so erkennt man leicht zweierlei Krystalle, welche sich in der Form von einander unterscheiden wie das Bild eines Gegenstandes von seinem

Spiegelbilde. Die einen Krystalle enthalten Weinsäure, die andern eine sowohl von der Weinsäure als von der Traubensäure verschiedene Säure, die man Antiweinsäure nennt. Die Auflösung derselben und ihrer Salze im Circular-Polarisationsapparate geprüft, zeigt eine ebensogroße Ablenkung der Polarisationsebene nach links, während die Weinsäure nach rechts polarisirt (daher die Namen Rechtsweinsäure und Linksweinsäure). Beide Säuren haben gleiche Zusammensetzung, gleiches specifisches Gewicht, gleiche Löslichkeit, gleiche Krystallform, nur, was letztere betrifft, mit dem Unterschiede, daß die hemiëdrischen Flächen des schiefen rhombischen Prismas bei beiden auf der entgegengesetzten Seite liegen. Mischt man die concentrirten Lösungen beider Säuren, so verbinden sich diese unter Wärmeentwickelung, und es scheiden sich Krystalle von Traubensäure aus, so daß also die letzteren wirklich als eine Verbindung von Weinsäure und Antiweinsäure angesehen werden kann. Die Traubensäure ist optisch unwirksam.

Die Zersetzungsprodukte, welche die Traubensäure liefert, sind ganz dieselben wie die der Weinsäure.

Citronensäure, $C_6 H_8 O_7$.

§. 124. Vorkommen. Sie wurde 1784 von Scheele als Bestandtheil des Citronensaftes entdeckt und danach benannt. Sie gehört zu denjenigen Säuren, welche man fast in allen sauren Pflanzensäften, und zwar vorzugsweise in Fruchtsäften, an Basen gebunden aber auch in dem Zellsafte nicht saurer Pflanzentheile findet. Besonders ausgezeichnet durch ihre Gegenwart ist der Saft der Citronen, Pommeranzen, überhaupt der Früchte verschiedener Citrus-Arten, desgl. der Preißelbeeren, Erdbeeren, Heidelbeeren, Himbeeren, Johannisbeeren, Stachelbeeren, Kirschen, Tamarinden, Hagebutten und in noch vielen andern Früchten, welche sich durch eine angenehme Säure auszeichnen. Auch hat man Salze derselben in den Zwiebeln, Kartoffeln, Topinamburs, Runkelrüben, im Krapp und vielen andern Pflanzen gefunden. Besonders rein ist sie in den Citronen und Heidelbeeren enthalten; in den andern Früchten tritt sie in Begleitung von Weinsäure oder Aepfelsäure oder gemeinschaftlich mit diesen beiden Säuren auf. Die relative Menge dieser Säuren in einer und derselben Frucht ist je nach deren Reife verschieden, das Verhältniß aber noch nicht genauer bekannt. Künstlich hat man die Citronensäure bis jetzt noch nicht dargestellt; überhaupt gehört sie zu den organischen Stoffen, welche nur in der lebenden Pflanze den Heerd ihrer Entstehung finden.

Darstellung. Gewöhnlich benutzt man dazu den Saft überreifer oder bereits angefaulter Citronen. Er wird entweder gleich an Ort und Stelle zu Citronensäure verarbeitet, oder wird als Handelswaare nach andern Gegenden versendet, wo man ihn theils unmittelbar zu verschiedenen technischen Zwecken verwendet, theils Citronensäure daraus darstellt. Das Klären des Saftes beschränkt sich entweder darauf, daß

man den Schleim sich absetzen läßt, oder es geschieht durch Vermischen des Saftes mit Eiweiß, Aufkochen und Filtriren, oder man läßt denselben eine vollständige Gährung durchlaufen, worauf er sich von selbst klärt. Die klare filtrirte Flüssigkeit wird erwärmt und unter fortdauerndem Umrühren so lange nach und nach in kleinen Portionen Schlämmkreide zugesetzt, bis keine Kohlensäure mehr entweicht, also alle Citronensäure an Calcium gebunden ist. Das citronensaure Calcium sammelt sich als unlösliches Pulver am Boden des Gefäßes. Die klar obenauf stehende Flüssigkeit wird abgegossen, der Bodensatz filtrirt, mit kaltem Wasser sorgfältig ausgewaschen und darauf mit Schwefelsäure zerlegt. Auf 100 Theile der verbrauchten Kreide braucht man ungefähr 90 Theile Schwefelsäure, welche außerdem noch mit ihrer fünffachen Gewichtsmenge Wasser verdünnt werden. Das mit Wasser zu einem Brei angerührte citronensaure Calcium wird gut umgerührt, während man das Säuregemisch in kleinen Portionen nach und nach hinzugießt. Die Auflösung der frei gewordenen Citronensäure wird hierauf von dem ungelöst bleibenden schwefelsauren Calcium abfiltrirt und in Porcellanschalen abgedampft, bis sich aus der Oberfläche eine krystallinische Haut zu bilden anfängt. Innerhalb mehrerer Tage krystallisirt dann die Citronensäure aus der kalt hingestellten Auflösung heraus. Durch Umkrystallisiren, und wenn es nöthig sein sollte durch Behandlung der Auflösung mit Kohle, werden die Krystalle gereinigt. Ebenso wie bei der Weinsäure wird durch Gegenwart von Kalk in der Säurelösung die Krystallisation beeinträchtigt, dagegen durch etwas Schwefelsäure befördert. Die Ausbeute von 100 Kilogr. Citronensaft beträgt 6 bis 10 Kilogr. krystallisirte Citronensäure. Aus den Johannisbeeren, deren Saft, nachdem er abgegohren und der Alkohol davon abdestillirt ist, ebenso behandelt wird, wie der Citronensaft, erhält man ein Procent Säure.

§. 125. **Eigenschaften und Zersetzungsprodukte.** Die gewöhnlichen, d. h. aus einer nicht zu concentrirten Auflösung und bei einer nicht über 50° steigenden Temperatur gewonnenen Krystalle haben zur Grundform ein gerades rhombisches Prisma und enthalten ein Molekül Krystallwasser. Sie sind geruch- und farblos und pflegen groß und deutlich ausgebildet zu sein. Zu ihrer Auflösung gebrauchen sie $^3/_4$ Gewichtstheile kaltes oder $^1/_2$ kochendes Wasser. Trotz dieser Leichtlöslichkeit halten sie sich in mäßig feuchter Luft unverändert; in trockner Luft verwittern sie etwas durch Wasserverlust. Die Auflösung hat einen intensiv aber angenehm sauren Geschmack. Auch in Weingeist ist die Citronensäure löslich, in Aether aber schwer löslich. Die Krystalle schmelzen bei 100° in ihrem Krystallwasser. Aus der heißen oder über das eigentliche Minimum der Löslichkeit hinaus concentrirten Auflösung erhält man Krystalle von derselben Grundform wie jene, aber in der äußern Form etwas abgeändert; diese enthalten kein Krystallwasser.

Die besonders durch höhere Temperatur bewirkten Zersetzungen der Citronensäure bieten wegen der dabei entstehenden neuen Säuren ein großes Interesse dar. Erhitzt man Citronensäure vorsichtig in einer Retorte, so schmilzt sie bei 150°, indem Wasser entweicht. Gleich darauf

beginnt sie sich zu zersetzen, indem Kohlensäure, Kohlenoxyd und etwas Aceton entweicht. Unterbricht man die Destillation, ehe sich brenzlich-ölige Stoffe entwickeln (etwa bei 175°), so besteht der Rückstand in der Retorte größtentheils aus Aconitsäure (s. §. 118), die sich außerdem beim Kochen von Citronensäure mit schwefelsäurehaltigem Alkohol bildet. Aus dem oben erwähnten Rückstande von der Erhitzung der Citronensäure in einer Retorte erhält man die Aconitsäure dadurch, daß man die Masse in Wasser auflöst, die Auflösung bis zur Entstehung einer Krystallhaut abdampft und den Rückstand nach dem Erkalten mit Aether übergießt, welcher die Aconitsäure auflöst, den größten Theil der andern Zersetzungsprodukte aber und die unzersetzte Citronensäure ungelöst läßt. Von der Auflösung in Aether wird der letztere abdestillirt, die unreine Säure an Kali gebunden, durch essigsaures Blei aus der Auflösung gefällt und das aconitsaure Blei durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure zerlegt. Durch freiwillige Verdunstung der Auflösung in Aether kann man die Aconitsäure krystallinisch erhalten. Bei weiterem Erhitzen giebt die Aconitsäure ebenso wie die Citronensäure die schon §. 106 erwähnte Itaconsäure u. s. w.

Durch längere Einwirkung von concentrirter Salpetersäure sowie von anderen Oxydationsmitteln zerfällt die Citronensäure in Kohlensäure, Essigsäure, Ameisensäure, Oxalsäure und Wasser. Mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure giebt sie Kohlensäure, Aceton und Wasser. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure giebt sie unter 100° Kohlenoxyd, Kohlensäure und Aceton, über 100° schweflige Säure und zwei einbasische schwefelhaltige organische Säuren. Mit Kalihydrat erwärmt, zerfällt die Citronensäure in Oxalsäure und Essigsäure. Chlor und Brom zersetzen die freie Säure sowie die wässerigen Lösungen ihrer Alkalisalze, indem sich die entsprechenden Brom- resp. Chlor-Substitutionsprodukte bilden.

§. 126. Salze der Citronensäure. Die Citronensäure ist dreibasisch und gehört im Allgemeinen zu den stärkeren Säuren. Die Alkalisalze sind in Wasser löslich, die übrigen Salze sind meist unlöslich, lösen sich aber in überschüssiger Citronensäure, auch unter Bildung löslicher Doppelsalze in wässerigen Alkalien und Ammoniak. Durch letzteren Umstand wird es bedingt, daß die Gegenwart freier Citronensäure die Fällung vieler Metalloxyde durch Alkalien und Ammoniak verhindert. Das neutrale citronensaure Kalium, $C_6H_5O_7K_3 + H_2O$, erhält man durch Neutralisiren von kohlensaurem Natrium oder Natron mit Citronensäure; es bildet wasserhelle, an der Luft zerfließliche Krystalle. Wird eine Lösung von 2 Molekülen dieses Salzes mit 1 Mol. freier Citronensäure vermischt, so erhält man das einfach-saure Salz $C_6H_5O_7HK_2$ als weiße, amorphe, leicht lösliche Masse. Das zweifach-saure Salz, $C_6H_5O_7H_2K + 2H_2O$, bildet sich, wenn zu der Lösung des neutralen Salzes noch einmal so viel Citronensäure, als es bereits enthält, zugesetzt wird; große durchsichtige, in Wasser und Weingeist lösliche Säulen.

Erkennung und Benutzung der Citronensäure. Die Erkennung

und Unterscheidung der Citronensäure neben den andern Pflanzensäuren, von welchen sie gewöhnlich begleitet ist, beruht hauptsächlich auf dem Verhalten ihres Calciumsalzes, $(C_6H_5O_7)^2Ca_3 + 4H_2O$. Wird nämlich Kalkwasser genau durch Citronensäure neutralisirt, so entsteht in der Kälte kein Niederschlag, wird aber die Flüssigkeit erhitzt, so scheidet sich das citronensaure Calcium aus, ohne daß es sich beim Erkalten sehr merklich wieder auflöst. Ist das citronensaure Calcium in Essigsäure oder einer verdünnten Mineralsäure gelöst, so wird es durch Ammoniak erst beim Kochen wieder gefällt.

Die Anwendung der Citronensäure ist eine ziemlich ausgedehnte: abgesehen von der auf den Säuregehalt sich gründenden Benutzung des Citronensaftes in der Kochkunst und Medicin (verschiedene Saturationen), wird sie in der Färberei und Kattundruckerei in ähnlicher Weise wie die Weinsteinsäure gebraucht, ist aber in ihrer Anwendbarkeit zu diesen technischen Zwecken durch die Weinsteinsäure nicht zu ersetzen. Ihre Verfälschung mit Weinsteinsäure läßt sich mit dem Polarisationsapparate leicht ermitteln, da ihre wässerige Lösung sich gegen das polarisirte Licht indifferent verhält.

Siebente und achte Gruppe.

§. 127. Die siebente Gruppe müßte fünfsäurige Alkohole enthalten; es sind aber nicht derartige Verbindungen bekannt; dagegen kennt man eine hierher gehörige fünfatomige, zweibasische Säure, die **Apoforbinsäure**, $C_5H_8O_7$, die sich neben Weinsäure und Traubensäure bei der Oxydation des Sorbins mittelst Salpetersäure bildet.

In der achten Gruppe treten uns zuerst zwei sechssäurige Alkohole der Formel $C_nH_{2n+2}O_6$ entgegen, der Mannit und der Dulcit.

Der Mannit, Mannazucker, $C_6H_{14}O_6$. Derselbe ist in den Pflanzen sehr verbreitet, und gehört vielleicht zu den Stoffen, welche sich allgemein an der Stoffmetamorphose im lebenden Pflanzenkörper betheiligen. Nach der Häufigkeit seines Vorkommens möchte er sich etwa dem Rohrzucker vergleichen lassen, und auch in ihren physiologischen Beziehungen haben beide Stoffe manches Verwandte. Benannt ist der Mannit nach der **Manna**, einem bekannten Arzeneimittel, welches aus verschiedenen Fraxinusarten, besonders der im südlichen Europa wachsenden Manna-Esche, Fraxinus Ornus, gewonnen wird, indem man den aus den Schnittwunden dieses Baumes ausfließenden Saft eintrocknen läßt. Außer der eigentlichen Manna, deren Gehalt an Mannit durchschnittlich $^1/_2$ bis $^2/_3$ vom Gewichte beträgt, bezeichnet man noch andere auf ähnliche Weise aus Larix Europaea, Quercus mannifera, Eucalyptus mannifera, Tamarix mannifera gewonnene Educte als besondere Mannaarten; die in ihnen enthaltene Mannitmenge ist theils geringer,

theils enthalten sie anderweitige Süßstoffe. Mannit ist ferner enthalten in dem ausgeschwitzten Safte unserer Obstbäume, in den mit dem Namen Honigthau bezeichneten Ausschwitzungen der Blätter vieler Pflanzen, in den Sellerieknollen, in verschiedenen Pilzen und Meeres-Algen. Bei der sogenannten schleimigen Gährung zuckerhaltiger Lösungen bildet er sich neben Milchsäure aus dem Zucker; auch kann er aus dem Traubenzucker durch Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustande (mittelst Natriumamalgam und Wasser) erhalten werden.

Zur Darstellung des Mannits bedient man sich am vortheilhaftesten der Manna: dieselbe wird in möglichst wenig kochendem Wasser gelöst; die geklärte und heiß filtrirte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer Krystallmasse, welche man, nachdem die eingeschlossene Flüssigkeit davon abgepreßt ist, in ihrem 5—7fachen Gewichte warmen Wassers löst, die Lösung mit Thierkohle behandelt, filtrirt und das farblose Filtrat so weit verdampft, daß der Mannit beim Erkalten herauskrystallisirt. Den in den Mutterlaugen zurückgebliebenen Mannit gewinnt man noch durch ferneres Verdampfen und Wiederholung der Reinigungsoperationen, nachdem man, wenn Zucker darin enthalten sein sollte, denselben mittelst Hefe durch Gährung entfernt hat. Auch löst man Manna in siedendem Alkohol; beim Erkalten krystallisirt der Mannit heraus und wird durch Abpressen und Umkrystallisiren gereinigt. Die Abscheidung und Nachweisung von Mannit in Pflanzen, welche geringere Mengen desselben enthalten, geschieht durch Verdampfung des Wasserauszuges und Auskochen des Rückstandes mit Alkohol; aus dieser alkoholischen Lösung scheidet sich der Mannit beim Erkalten mit seinen, namentlich in Bezug auf die Beschaffenheit der Krystalle, charakteristischen Eigenschaften ab. War in dem Wasserauszuge Zucker enthalten, so mußte derselbe zuvor durch Gährung beseitigt sein. Auf gleiche Weise läßt sich Mannit leicht nachweisen in zuckerhaltigen Pflanzensäften, z. B. Runkelrübensaft, welcher der schleimigen Gährung unterworfen war.

Der Mannit bildet, aus Wasser krystallisirt, große, farblose vierseitig prismatische, aus Alkohol krystallisirt, kleine, gewöhnlich garbenförmig vereinigte und seidenglänzende Krystalle; er schmilzt bei 166° und erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch; mit Steigerung der Temperatur über den Schmelzpunkt hinaus zersetzt er sich; zur Auflösung erfordert er 5 Theile kalten Wassers, sehr leicht löst er sich in heißem Wasser, ebenso in heißem Alkohol, während er in kaltem Alkohol wenig, in Aether gar nicht löslich ist; die Lösung schmeckt süßlich, wirkt nicht ablenkend auf die Polarisationsebene, verhindert mit Kupferoxydsalzen gemischt die Fällung des Kupferoxydes durch Alkalien, das dunkelblaue Gemisch setzt aber beim Erhitzen kein Kupferoxydul ab, während aus einer Lösung von essigsaurem Silber durch Mannit in der Wärme Silber reducirt wird. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich, das Gemisch bleibt selbst bei mäßigem Erwärmen farblos, und wird erst bei hoher Temperatur braun. Auch mit concentrirter Kalilauge erhitzt färbt er sich nicht; beim Schmelzen mit Kalihydrat entwickelt sich Wasserstoff, indem ameisensaures, essigsaures und propionsaures Kalium entsteht.

Durch Kochen mit Salpetersäure entsteht Zuckersäure und Oxalsäure. Kalte rauchende Salpetersäure oder noch besser ein Gemisch derselben mit dem doppelten Gewichte concentrirter Schwefelsäure, verwandelt den Mannit in Nitromannit, $C_6 H_8 (O . NO_2)^6$; nachdem die breiartige Masse auf einem Glastrichter abgetropft ist, wäscht man sie mit kaltem Wasser, preßt den Rückstand ab und löst ihn in kochendem Alkohol, aus welcher Lösung beim Erkalten der Nitromannit herauskrystallisirt. Er bildet feine seidenglänzende farblose Krystallnadeln, die in heißem Alkohol und Aether leicht löslich, in Wasser unlöslich sind. Durch einen scharfen Schlag unter dem Hammer detonirt er heftig, während er durch Reiben nicht, durch Erhitzen auf 120° nur schwach verpufft. Befände sich unter den bei der Detonation sich bildenden Zersetzungsprodukten keine salpetrige Säure, so würde er ein ausgezeichnetes Ersatzmittel für Knallquecksilber zur Füllung der Zündhütchen sein. Durch reducirende Mittel (Schwefelammonium, schwefligsaures Ammonium ꝛc.) läßt er sich in Mannit zurückführen. — Gegen Basen und Säuren verhält sich der Mannit im Allgemeinen indifferent; mit ersteren verbindet er sich nur schwierig und die so entstehenden Produkte zeigen geringe Beständigkeit. Mit concentrirter Schwefelsäure bildet er Mannitschwefelsäure. Werden die Anhydride organischer Säuren längere Zeit im zugeschmolzenen Glasrohre auf 200 bis 250° erwärmt, so entstehen Aetherarten. — Mit faulem Käse und Kreide bei einer Temperatur von 40° in Berührung zerfällt der Mannit in Wasserstoff, Kohlensäure, Alkohol, Milchsäure, Buttersäure und Essigsäure.

Wird Mannit längere Zeit auf 200° erhitzt, oder mit concentrirter Salzsäure gekocht, so verwandelt er sich in Mannitan, $C_6 H_{12} O_5$. Dies ist ein süß schmeckender Syrup, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether; wird durch Wasser wieder in Mannit verwandelt. Mit feuchtem Platinmohr giebt Mannit einen gährungsfähigen Zucker, Mannitose, $C_6 H_{12} O_6$.

§. 128. Verschiedene dem Mannitan isomere Körper kommen theils in der Natur vor, theils bilden sie sich bei der Zersetzung der Glykoside (s. später). Von diesen verdienen Erwähnung:

Der Quercit, $C_6 H_{12} O_5$, ein von Braconnot, dem Entdecker, zuerst für Milchzucker gehaltener Bestandtheil der Eicheln, den aber später Dessaignes als einen besonderen Stoff erkannte.

Zu seiner Darstellung extrahirt man zerstoßene Eicheln mit Wasser, versetzt den Auszug mit etwas Kalkwasser, bringt das Filtrat in Gährung, um den Zucker zu zerstören, und verdampft es dann zur Syrupsconsistenz; der Quercit scheidet sich nach einiger Zeit in körnigen Krystallen ab, welche mit kaltem Weingeist gewaschen und durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Die kurzen, harten prismatischen Krystalle schmelzen bei 235° und sublimiren theilweise unzersetzt. Er löst sich in 9 bis 10 Thln. kalten Wassers; die Lösung gleicht an Süßigkeit ungefähr einer Milchzuckerlösung von derselben Concentration. Mit Salpetersäure gekocht verwandelt er sich in Oxalsäure; durch Behandlung mit einem kalten Gemische von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure wird er zu Nitroquercit.

Der Pinit, $C_6H_{12}O_5$, in Pinus lambertiana (in Californien), woraus er in festen Massen gewonnen wird, welche sich in den Höhlen des Stammes ansammeln, wenn am Fuße desselben Feuer angemacht war. An Süßigkeit kommt er dem Rohrzucker nahe. Er bildet farblose, warzige Krystalle, löst sich leicht in Wasser, wenig in Alkohol. Die Auflösung lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab. Ammoniakalische Silberlösung wird durch Pinit reducirt, alkalische Kupferlösung nicht.

Der Isodulcit, $C_6H_{12}O_5 + H_2O$, entsteht bei der Spaltung des Quercitrins (s. später) mit verdünnter Schwefelsäure. Bildet große harte, rohrzuckerähnliche Krystalle, leicht löslich in Wasser und Alkohol; reducirt alkalische Kupferlösung und polarisirt nach rechts; bei 107° schmilzt er und verliert sein Wasser.

Der Hesperidinzucker, $C_6H_{12}O_5 + H_2O$, bildet sich ähnlich dem Isodulcit aus dem Hesperidin; bildet farblose, leicht lösliche Krystalle; er schmilzt bei 71 bis 76° und verliert bei 100° sein Krystallwasser.

§. 129. Der Dulcit, Melampyrin, Evonymit, $C_6H_{14}O_6$, findet sich in Melampyrum nemorosum, Scrophularia nodosa, Rhinanthus Crista Galli, Evonymus europaeus und vielen anderen Pflanzen, in größter Menge aber in der aus Madagascar kommenden Dulcitmanna und wird einfach durch Umkrystallisiren der rohen Masse aus heißer wässeriger Lösung rein dargestellt. Die Krystalle sind glänzende farblose rhombische Säulen, von süßem Geschmack, leicht in heißem Wasser, wenig in heißem Alkohol, fast nicht in kaltem Alkohol löslich. Bei 182° schmilzt er, bei 275° zersetzt er sich ohne Schwärzung und mit dem Geruche nach verbranntem Zucker. Mit Salpetersäure behandelt giebt er Schleimsäure. Die Lösung in Barytwasser giebt beim Verdampfen kleine prismatische Krystalle.

Säuren der achten Gruppe.

§. 130. Die hierher gehörenden Säuren sind theils einbasisch, theils zweibasisch. Einbasisch sind:

Die Gluconsäure, $C_6H_{12}O_7$; sie bildet sich bei Einwirkung von Chlor auf Traubenzucker, ist in Wasser leicht löslich, in absolutem Alkohol unlöslich, und bildet mit Calcium und Baryum schön krystallisirte Salze. Ihr isomer ist die Mannitsäure, die neben Mannitose bei der Behandlung des Mannits mit Platinmohr entsteht; bildet eine amorphe, gummiähnliche, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse.

Die Lactonsäure, $C_6H_{10}O_8$, entsteht aus Milchzucker oder arabischem Gummi ähnlich wie die Gluconsäure aus Traubenzucker. Sie bildet feine Nadeln, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, giebt krystallisirbare Salze; bei vorsichtiger Oxydation geht sie in Schleimsäure über.

§. 131. Zweibasische Säuren der Formel $C_nH_{2n-2}O_8$.

Die Zuckersäure, $C_6 H_{10} O_8$, ist eines der ersten Produkte der oxydirenden Einwirkung der Salpetersäure auf die meisten Kohlehydrate, besonders die Zuckerarten. Sie ist eine farblose, amorphe harte Masse, welche an der Luft zerfließt und sich nicht unzersetzt verflüchtigen läßt; in Wasser ist sie leicht löslich, schmeckt und reagirt stark sauer. Die sauren Salze, die sie mit Kalium und Ammonium bildet, sind schwer löslich und leicht krystallisirbar.

Die der Zuckersäure isomere Schleimsäure entsteht unter ähnlichen Bedingungen aus dem Pflanzenschleim, dem Milchzucker, Dulcit ꝛc., wie die Zuckersäure und meistens neben dieser. Aus der heißen wässerigen Lösung scheidet sie sich als ein weißes fein krystallinisches, in kaltem Wasser sehr schwer lösliches Pulver ab; dasselbe röthet, mit Wasser angefeuchtet, Lakmus, schmeckt sandig säuerlich, löst sich nicht in Alkohol. Die Salze sind unlöslich oder schwer löslich, nur das saure Kaliumsalz ist leichter löslich.

Wird die Schleimsäure der trocknen Destillation unterworfen, so entsteht Brenzschleimsäure, $C_5 H_4 O_3$. Das Destillat sättigt man mit Soda, filtrirt, verdunstet zu einem kleineren Volumen, zersetzt mit Schwefel und zieht mit Aether aus; sie krystallisirt in farb- und geruchlosen Blättchen oder Nadeln, löst sich in Wasser, leicht in heißem und in Alkohol; die Lösung schmeckt stark sauer.

§. 132. Das Furfurol, Kleieöl, $C_5 H_4 O_2$. Der Name Furfurol (von furfur, die Kleie) bezieht sich auf das besonders ergiebige Material zu seiner Darstellung, welches Fownes in der Kleie kennen lehrte, nachdem Döbereiner schon viel früher auf die Gegenwart eines flüchtigöligen Stoffes neben der Ameisensäure unter den Produkten der Einwirkung eines erhitzten Gemisches von verdünnter Schwefelsäure und Manganhyperoxyd auf Stärke aufmerksam gemacht hatte. Bei der trocknen Destillation des Zuckers bildet sich reichlich Furfurol; ebenso fand Schulze es unter den Produkten der trocknen Destillation der Weinsäure und überhaupt in allen Destillaten, bei welchen Karamelgeruch bemerkt wurde. Soll Zucker, Stärke oder ein ähnlicher Körper Furfurol liefern, so ist dazu immer die bei der trocknen Destillation stattfindende Zersetzung oder die Einwirkung eines oxydirenden Gemisches nothwendig, während aus Kleie, Stroh, Getreidekaff, Rapsschoten, Sägespänen verschiedener Hölzer und aus einigen (nicht allen) torfigen oder sonstigen humusreichen Gemischen Furfurol unter dem katalytischen Einflusse starker Schwefelsäure oder concentrirter Chlorzinklösung gebildet wird. Da die Cellulose unter denselben Umständen kein Furfurol giebt, dasselbe auch nicht aus den in Wasser, Alkohol, verdünnten Säuren und Alkalien löslichen Bestandtheilen jener Materialien entsteht, so liegt die Vermuthung nahe, daß das Furfurol aus dem Lignin oder wenigstens gewissen Modificationen dieses Stoffes gebildet werde. Diese Ansicht wird zugleich bestätigt durch die verhältnißmäßig große Ausbeute an Furfurol, welche man unter günstigen Umständen erhält. Dieselbe kann nämlich über 6 Procent betragen, muß daher von einem in größerer Menge vorhandenen Bestandtheile holziger Pflanzengebilde hergeleitet

werden, mögen wir diese nun Lignin oder sonst wie benennen. Die Produkte, welche sich neben dem Furfurol bilden, sind nicht bekannt; bei der gewöhnlichen Art der Darstellung des Furfurols mittelst Schwefelsäure werden sie durch letztere wahrscheinlich gleich in ihrem Entstehungsmomente und um so mehr gestört, je concentrirter die Schwefelsäure ist. Als das ausgiebigste Verhältniß der Materialien ist dasjenige anzusehen, wobei die Schwefelsäure möglichst concentrirt ist, ohne bei der Destillation des Gemisches alsbald schweflige Säure zu entwickeln. Mit fortgesetzter Verdünnung derselben vermindert sich die Furfurolausbeute, bis man bei 1 Theil Schwefelsäure auf 10 Theile Wasser gar nichts mehr bekommt. Erhitzt man aber in einem zugeschmolzenen Glasrohre die furfurolbildende organische Substanz mit einem Säuregemisch von auch nur 1 bis 2 Procent Säuregehalt auf 150°, so bildet sich noch Furfurol. — Das gewöhnliche Verfahren der Darstellung von Furfurol besteht darin, daß 1 Gewichtstheil Kleie mit einem Gemenge von 1 Theil Schwefelsäure und $2\frac{1}{2}$ Theilen Wasser der Destillation unterworfen und die Destillation fortgesetzt wird, bis etwa $1\frac{1}{2}$ Gewichtstheile Flüssigkeit übergegangen sind. Das Destillat riecht stark nach Furfurol und letzteres sinkt darin theilweise in öligen Tropfen zu Boden. Um das in dem wässerigen Theile des Destillats aufgelöst gebliebene Furfurol noch zu gewinnen, kann man entweder diese wässerige Lösung, statt reinen Wassers, zu einem neuen Versuche benutzen, um sogleich eine größere Ausbeute an ausgeschiedenem Furfurol zu bekommen, oder man löst in der Flüssigkeit entwässertes Chlorcalcium auf, destillirt diese Auflösung, so lange noch Furfurol oder wenigstens eine wässerige Lösung des letzteren übergeht, trennt das aus dem Destillate abgeschiedene Furfurol von der übrigen Flüssigkeit und unterwirft es einer reinigenden Rectification, während der wässerige Theil des Destillates durch Zusatz von Ammoniak Furfuramid giebt, welches wegen seiner Schwerlöslichkeit sich niederschlägt, und aus welchem durch Destillation mit einer Säure Furfurol regenerirt werden kann.

Eigenschaften. Das Furfurol ist eine farblose ölige Flüssigkeit von 1,165 spec. Gewicht; siedet bei 162°; in Wasser ist es ziemlich löslich (in 12 Theilen), leicht löslich in Alkohol. Es hat einen eigenthümlichen Geruch, welcher an den des Zimmtöls und Bittermandelöls erinnert. An der Luft färbt es sich alsbald dunkel, und zwar das rohe Furfurol rascher und intensiver als das durch wiederholte Rectification gereinigte. Von concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure wird es in der Kälte ohne Färbung gelöst; von Salpetersäure wird es leicht angegriffen, mit derselben erwärmt liefert es Oxalsäure. Die Zersetzungsprodukte, welche es mit Chlor, Brom, alkalischen Laugen und manchen andern kräftig wirkenden Agentien giebt, haben theils harzige, theils humusartige Beschaffenheit. Mit alkalischer Kupferoxydlösung in Berührung scheidet es Kupferoxydul ab. Wird die wässerige Lösung des Furfurols mit Silberoxyd erwärmt, so scheidet sich metallisches Silber ab, und man findet dann in der Flüssigkeit das Silbersalz einer Säure, welche mit der Brenzschleimsäure identisch ist. Hiernach erscheint das

Furfurol als das Aldehyd der Brenzschleimsäure. Als aldehydartige Verbindung giebt es sich außerdem auch zu erkennen durch sein Verhalten zu sauren schwefligsauren Alkalien: wird es mit der concentrirten wässerigen Lösung eines solchen vermischt, so löst es sich darin unter Erwärmung auf, indem es sich mit dem Salze verbindet.

Vermischt man Furfurol oder dessen nicht zu verdünnte wässerige Lösung mit wässerigem Ammoniak, so bildet sich, unter Ausscheidung von Wasser, Furfuramid, $(C_6 H_4 O)^3 N_2$. Dasselbe ist unrein ein gelbliches krystallinisches Pulver, rein bildet es farblose Krystalle; in kaltem Wasser ist es schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich; beim Erhitzen schmilzt es und verbrennt dann an der Luft mit leuchtender Flamme; mit Wasser oder Alkohol anhaltend gekocht zersetzt es sich in Ammoniak und Furfurol; schnell geht diese Umwandlung vor bei Gegenwart von Säuren. Mit Alkalien gekocht verwandelt es sich in das ihm isomere Furfurin, ebenso beim Erhitzen auf 120°. Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Furfurol bildet sich Thiofurfurol. Wird Furfuramid mit Wasser und Silberoxyd erwärmt, so bildet sich unter Reduction eines entsprechenden Theils des Silberoxydes das Silbersalz einer stickstoffhaltigen Säure, welche krystallinisch und sublimirbar ist.

Furfurin, isomer dem Furfuramid, kann entweder durch mehrstündiges Kochen von Furfuramid mit überschüssiger verdünnter Kalilauge, oder noch leichter durch Hineinleiten von Ammoniakgas in Furfurol, welches gegen 120° erwärmt ist, dargestellt werden; löst man das Produkt in heißer Oxalsäure, so schlägt sich aus dieser durch Thierkohle gereinigten Lösung bei Zusatz von Ammoniak Furfurin nieder. Dasselbe krystallisirt aus der heißen wässerigen Lösung in farblosen feinen Nadeln, schmilzt unter 100°, erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen; in Alkohol und Aether ist es leicht, in kaltem Wasser schwer löslich, von heißem Wasser braucht es 135 Theile zur Auflösung. Die Auflösung reagirt alkalisch. Gegen Säuren verhält es sich wie eine ziemlich starke Basis; die Salze sind meistens leicht löslich, schmecken bitter und sind giftig.

Thiofurfurol, $C_5 H_4 OS$, entsteht durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Furfuramid oder von Schwefelammonium auf Furfurollösung. Da es in kaltem Wasser noch weniger löslich ist, wie Furfuramid, so scheidet es sich noch aus den verdünntesten wässerigen Lösungen von Furfurol ab, wenn man dieselben mit Ammoniak vermischt und nach einiger Zeit Schwefelwasserstoff hindurchleitet; hierauf und weil das Thiofurfurol in mäßiger Wärme getrocknet werden kann ohne sich zu verflüchtigen oder zu zersetzen, beruht das zweckmäßigste Verfahren, um in Lösungen, welche Furfurol enthalten, letzteres quantitativ zu bestimmen. Das Thiofurfurol schmilzt beim Erhitzen; bei höherer Temperatur zersetzt es sich in Schwefelkohlenstoff und eine nach der Formel $C_9 H_8 O_2$ zusammengesetzte Verbindung, welche in kaltem Wasser unlöslich, in heißem schwer löslich ist und aus der alkoholischen Lösung sich in langen diamantglänzenden Krystallnadeln ausscheidet.

Fucusol heißt eine aus Algen und Flechten durch ähnliche Be-

dingungen wie Furfurol aus Kleie sich bildende Verbindung, welche ebenso wie Furfurol zusammengesetzt ist und auch ähnliche Produkte liefert. Mit Anilin bildet es, wie es auch das Furfurol thut, einen rothen Farbstoff.

Kohlehydrate.

§. 133. Gleichwie die Entstehung oder die Vergrößerung eines Gebäudes sich wesentlich an die Bedingung des Vorhandenseins von Materialien knüpft, aus welchen die begrenzenden Wände aufgeführt werden, so ist das Wachsthum der Pflanzen nur möglich, wenn diejenigen Stoffe vorhanden sind, aus welchen die Wandungen der einzelnen Organe, die Zellen, bestehen. Diese Stoffe, das eigentliche Baumaterial der Pflanzen, gehören demnach zu den vorzüglichsten Objecten des organisch-chemischen Bildungsprocesses, und müssen um so mehr dafür gelten, als sie bei den meisten Gewächsen den bei weitem größeren Theil von dem Gewichte der ganzen vorhandenen organischen Substanz ausmachen.

Die fertige Zellwand erleidet in der Pflanze keine wesentlichen chemischen Veränderungen mehr; sie ist also als das Endziel einer der wichtigsten organischen Stoffmetamorphosen anzusehen, welche durch die Ernährung dem Wachsthum dienen. Ihrer Entstehung gehen aber gewisse Stoffe unmittelbar voraus, welche gewissermaßen als das Rohmaterial zu den Bausteinen anzusehen sind, und daher den letzteren chemisch so nahe stehen, daß sie sich davon fast nur wie ein aufgelöster Stoff von dem ungelösten gleicher Art unterscheiden. Es sind dies gewisse Gummi- und Zucker-Arten.

In Bezug auf die Herbeischaffung des zum Wachsthum der Pflanzen, d. h. der Vermehrung oder Vergrößerung der Zellen, erforderlichen Materials können wir einen zweifachen Modus unterscheiden: je nachdem nämlich entweder das Wachsthum mit der Ernährung gleichen Schritt hält, also die durch den Ernährungsproceß hervorgebrachten organischen Verbindungen sofort zu den Wachsthumsvorgängen verwendet werden, oder beide Vorgänge in der Zeit von einander getrennt sind. Dieser letztere Fall ist ein sehr häufiger, und es bedarf dazu besonderer Stoffe, welche an einem passenden Orte in der Pflanze für eine spätere Zeit niedergelegt werden, wo ein rasches und reiches Wachsthum stattfinden soll, ohne daß die Bedingungen des entsprechenden Ernährungsprocesses vorhanden sind. Stärke, Rohrzucker, vielleicht auch gewisse gummiartige Stoffe, haben die Bedeutung solcher aufgespeicherten Pflanzennahrung; aus diesem Grunde werden sie auch mit dem Namen Reservestoffe bezeichnet. In ihrer Zusammensetzung und dem sonstigen chemischen Charakter stehen sie der Substanz der Zellwand so nahe, daß es nur einer geringen, und sogar von den in den Blättern und unter Mitwirkung des Lichtes stattfindenden lebendigen Ernährungsvorgängen unabhängigen, Metamorphose bedarf, um sie dem genannten Zwecke dienstbar zu machen.

Aber auch nach andern Richtungen hin sind jene Stoffe dem organisch-chemischen Bildungsprocesse in der lebenden Pflanze unterthan: das häufige Vorkommen von Zucker als Paarling in zusammengesetzten organischen Verbindungen legt uns wenigstens die Vermuthung nahe, daß die Substanz der Zellwände nicht der einzige Zielpunkt sei, welchem die verwandten Kohlehydrate als Uebergang dienen, sondern daß dieselben sich vielleicht in sehr allgemeiner und umfangreicher Weise an den Erzeugnissen des Lebensprocesses in der Pflanze betheiligen.

Was ihr Vorkommen und ihre allgemeine physiologische Bedeutung betrifft, so darf nicht unerwähnt bleiben, daß sie sich keineswegs auf den Pflanzenorganismus beschränken, sondern auch im Thierkörper nicht nur durch ihre Gegenwart, sondern auch durch Betheiligung am Lebensproceß eine wichtige Rolle übernehmen.

§. 134. Die elementare Zusammensetzung der zu dieser Gruppe gehörenden Verbindungen ist schon durch den Namen „Kohlehydrate" ausgedrückt; sie enthalten also neben Kohlenstoff ein der Zusammensetzung des Wassers entsprechendes Verhältniß des Wasserstoffs zum Sauerstoff. Diese Zusammensetzung kommt auch mehreren Säuren, z. B. der Pyrogallussäure, Essigsäure, Milchsäure, ferner verschiedenen Talgstoffen, dem Furfurol und manchen anderen organischen Verbindungen zu, welche ihrem übrigen chemischen Charakter nach eine ganz andere Gruppirung der Atome voraussetzen lassen, als daß sie mit Cellulose, Stärke, Zucker, Gummi auch nur in Parallele gestellt werden könnten. Wenn wir daher den diese Gruppe bezeichnenden Namen „Kohlehydrate" beibehalten, so geschieht es nur, weil derselbe hergebracht ist, und einstweilen noch ein schärfer bezeichnender Collectivname fehlt.

Die durch Zahl und Anordnung der Elementar-Atome bedingte Zusammensetzung ist eine jedenfalls complicirtere als bei den gewöhnlichen organischen Säuren. Obschon die Bestimmung des Atomgewichtes bei den meisten dieser Verbindungen große Schwierigkeiten darbietet, so wird doch gemeinhin angenommen, daß in 1 Molekül der Verbindung 6 Atome Kohlenstoff enthalten seien. Die Zahl der Sauerstoffatome ist entweder ebenso groß, oder nur wenig davon verschieden; als allgemeinen Ausdruck für diese Verbindungen können wir die Formel $C_x H_{2n} O_n$ annehmen.

Dem allgemeinen chemischen Charakter nach sind die Kohlehydrate wahrscheinlich als die Aldehyde der sechssäurigen Alkohole anzusehen. Sie verhalten sich aber im Ganzen sehr indifferent und haben überhaupt wenig Neigung, mit andern Körpern unmittelbar Verbindungen einzugehen. Die Eigenthümlichkeiten, welche sie in ihrem sonstigen chemischen Verhalten darbieten, sind zu mannigfaltig, in manchen charakteristischen Beziehungen auch noch zu wenig aufgeklärt, als daß viel Allgemeines sich darüber aussagen ließe; es ist deshalb auf das Verhalten der einzelnen Verbindungen dieser Gruppe zu verweisen.

Ebenso läßt sich von ihren physikalischen Eigenschaften nur wenig Allgemeines aussagen: ihrer Aggregatform nach sind sie bei der gewöhnlichen Temperatur fest, und die meisten vertragen nicht einmal die zu

ihrem Schmelzen erforderliche höhere Temperatur; um so viel weniger noch sind sie fähig, in gasförmigen Zustand übergeführt zu werden. — In dem Grade der Löslichkeit begegnen wir allen Abstufungen von der vollständigen Unlöslichkeit in Wasser bis zu der größten Leichtlöslichkeit. Diejenigen, welche in Wasser unlöslich sind, widerstehen auch allen übrigen Lösungsmitteln, sofern letztere nicht zugleich eine chemische Einwirkung üben; für die löslichen ist Wasser das beste Lösungsmittel.

Nach der Zusammensetzung theilt man die Kohlehydrate in drei Gruppen:

die Traubenzucker-Gruppe, $C_6 H_{12} O_6$,
die Rohrzucker-Gruppe, $C_{12} H_{22} O_{11}$,
die Cellulose-Gruppe, $C_6 H_{10} O_5$ (oder ein Mehrfaches dieser Formel).

Wir beginnen mit dem wichtigsten Körper aus der letzten Gruppe, der

Cellulose, Pflanzenstoff, Holzfaser.

§. 135. Die nähere Kenntniß dieses wichtigen Pflanzenstoffes ist hauptsächlich aus den Untersuchungen über die Structur der Pflanzen hervorgegangen, welche zuerst Malpighi 1670 als auf der Aneinanderlegung in sich geschlossener Zellen beruhend erkannte. Die neueren pflanzenanatomischen Forschungen lehrten die Structurverhältnisse der einzelnen Zellen näher kennen, woraus u. a. der Unterschied zwischen der ursprünglichen Zellwand und den dieselbe verdickenden secundären Ablagerungen desselben Zellstoffs hervorging. Die meisten Verdienste um die klare Darlegung dieser Verhältnisse haben sich erworben Hugo Mohl, Schleiden, und zugleich in Bezug auf die chemische Natur des Zellstoffs, Payen, Mulder und Mitscherlich.

Vorkommen. Wenn wir die Cuticulargebilde (s. diese), zu welchen auch der Kork gehört, und die Zellmembransubstanz der Pilze und Flechten ausnehmen, so können wir sagen, daß die Cellulose derjenige Stoff ist, woraus die Wände aller pflanzlichen Zellen nebst ihrer Verdickungsmasse bestehen. Je dünnwandiger die Zellen eines Pflanzentheils sind, je mehr zugleich feste Stoffe, wie Zucker, Eiweiß, Gummi, in dem Zellsafte, d. i. dem flüssigen Zellinhalte, aufgelöst enthalten sind, oder je größer die Menge der innerhalb der Zelle abgelagerten unlöslichen Substanzen, wie Stärke, Inulin, Pektose, Kleber, um so mehr tritt in diesem Pflanzentheile die Menge der Cellulose gegen die übrigen organischen Stoffe zurück, so daß sie sich auf wenige Procente beschränkt. Dies ist der Fall bei den meisten Samen, fleischigen Pericarpien, Knollen, verdickten Stolonen, fleischigen Wurzeln, Zwiebeln, jungen Blättern und Stengeln, überhaupt bei allen denjenigen pflanzlichen Gebilden, welche entweder selbst in junger lebhafter Entwickelung begriffen sind, oder den Pflanzen als vorbereitende Organe von Neubildungen dienen. Dagegen sind ältere oder abgestorbene Pflanzentheile theils arm an Zellinhalt, theils die Zellwandungen in ihnen durch Celluloseablagerung stark verdickt, und

daher die trockne Substanz derselben zum großen Theile aus Cellulose bestehend. Besonders ist dies der Fall im eigentlichen Holze und allen andern holzigen Theilen der Gewächse, im Baste, den Gefäßbündeln, Hülsen, Spelzen, harten Fruchtschalen ꝛc. — Auch im thierischen Körper ist Cellulose nachgewiesen; besonders fand Schmidt sie im Mantel der Ascidien, und zwar in solcher Menge entwickelt, daß bei Salpa $^3/_4$ der trocknen Substanz des Thieres aus Cellulose besteht. Wegen ihrer größeren Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agentien wurde diese im Mantel der Tunicaten vorkommende Substanz für von der Cellulose verschieden gehalten und Tunicin genannt. Bei höheren Thieren findet sich öfter eine in ihren Reactionen der Cellulose ähnliche Substanz, die anfänglich für diese gehalten, später aber als eine den Eiweißstoffen nahe stehende stickstoffhaltige Verbindung erkannt und Amyloid benannt wurde.

Darstellung. Kein einziger anderer organischer Stoff ist der künstlichen Umwandlung in Cellulose fähig; ihre Darstellung beschränkt sich daher darauf, aus Pflanzentheilen alle übrigen organischen und unorganischen Substanzen möglichst zu entfernen. Es geschieht dies entweder vermöge der Eigenschaften dieser begleitenden Stoffe, sofern sie durch entsprechende Lösungs- oder Zerstörungsmittel von der durch Unlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ausgezeichneten Cellulose abgeschieden werden; oder am leichtesten gelangt man dazu durch solche an Cellulose reiche Materialien, welche schon von vornherein nur geringe Mengen anderer Stoffe beigemischt enthalten, und diese noch obendrein bei Gelegenheit technischer Processe, durch welche sie zum Gebrauch im gewöhnlichen Leben verarbeitet wurden, verloren. Weiße Leinwand, besonders nach vorausgegangener mechanischer Abnutzung und oft wiederholter Auswaschung mit reinem Wasser, also in der Form des sogenannten „schwedischen Filtrirpapiers", ist als annähernd reine Cellulose anzusehen. Auch das zerkleinerte Mark vieler Pflanzen bedarf nur mehrfacher Auswaschung mit verdünnten Säuren, Alkalien, Wasser und Alkohol, um ein zu Untersuchungen über die Natur der Cellulose geeignetes Material abzugeben. Die Baumwolle ist schon minder rein, und noch viel weniger das gewöhnliche Holz. Die Elementaranalysen des letzteren geben eine von der Cellulose oft sehr bedeutend abweichende Zusammensetzung, so daß man sich veranlaßt gesehen hat, ein von jener verschiedenes Lignin oder Xylon anzunehmen, welches die eigentliche incrustirende Materie der Holzzellen sein sollte; es ist letzteres jedoch durchaus unrichtig, und vielmehr der Unterschied in der Elementarzusammensetzung der Cellulose von derjenigen des Holzes davon abhängig, daß zugleich mit den Verdickungsschichten der Holzzellen, dieselben durchdringend und überkleidend, Bestandtheile des ursprünglichen Zellsaftes oder später aus infiltrirten flüssigen Gemischen herrührende organische Stoffe, z. B. Gerbstoffe, Farbstoffe, Gummi, Eiweiß, Harze, abgelagert sind. Im älteren Holze findet man auch Zersetzungsprodukte dieser Stoffe oder der Holzfaser selbst. Das geeignetste Mittel, selbst aus solchem Holze, welches mit anderen organischen Stoffen sehr imprägnirt ist, reine Cellulose darzu-

stellen, besteht in einem zuerst von Schulze empfohlenen Macerations-Verfahren, wodurch diese Beimischungen theils zerstört, theils in einen durch Auflösungsmittel leicht zu entfernenden Zustand versetzt werden. Dasselbe Verfahren ist auch auf andere, selbst die dünnwandigsten Zellgewebsmassen anwendbar, und verschafft uns, indem es die einzelnen Zellen nicht nur von Allem, was darin abgelagert ist, befreit, sondern dieselben auch zugleich von einander isolirt, die schönsten mikroskopischen Präparate zu instructiver Belehrung über die Form der Zellen, den Habitus der Zellwände, und die Celluloseablagerungen auf den letzteren. Dieses in seinen Resultaten so überraschende Macerations-Verfahren beruht auf einem lebhaften Oxydationsprocesse, welchem die betreffenden Holzsplitter oder sonstigen Pflanzentheile in der Art unterworfen werden, daß die Oxydation sich nur auf die übrigen organischen Stoffe, nicht auf die Cellulose selbst, erstreckt, und das zur Oxydation dienende Gemisch nebst den Produkten seiner Einwirkung durch Auswaschung mit Wasser und nachherige wiederholte abwechselnde Auskochung mit Alkohol und Wasser entfernt wird. Am zweckentsprechendsten hat sich bewährt ein Gemisch von Salpetersäure (1,1 spec. Gew.) und etwa dem 15. Th. ihres Gewichts an chlorsaurem Kalium. Dieses Gemisch wird mäßig erwärmt, bis das chlorsaure Kalium gelöst ist, darauf der zu macerirende Pflanzentheil hineingeworfen, und zwar derartig zerkleinert, daß man eine baldige Durchdringung desselben von der Flüssigkeit erwarten kann, Holz etwa in Gestalt dünner Splitter von der halben Dicke eines Schwefelhölzchens. Durch Erwärmung wird die Einwirkung befördert; dieselbe giebt sich durch reichliche Gasentwickelung (chlorige Säure ꝛc.) zu erkennen, indem zugleich die zusammenhängenden Zellmassen deutlich auseinanderfahren oder zerfallen. Behufs der Darstellung mikroskopischer Präparate ist es meist genügend, wenn die Macerirung sich nicht viel über die Ränder der einzelnen Stücke ausgedehnt hat, da man alsdann alle Uebergänge von den vollständig isolirten und gereinigten, und selten bereits zu stark angegriffenen Zellen bis zu ihrer ursprünglichen Beschaffenheit und Aneinanderlegung zu beobachten Gelegenheit hat. So lange noch leichter oxydirbare Substanzen vorhanden sind, beschränkt sich die Oxydation auf diese, setzt sich aber im andern Falle sogleich auf die Cellulose selbst fort, so daß alsdann die Structurverhältnisse der Zellwände verändert erscheinen, und die Cellulose selbst modificirte Eigenschaften, z. B. Aufgequollenheit, Löslichkeit in Alkalien, darbietet. Nachdem die Maceration mehr oder minder vorgeschritten, überhaupt bis zu dem Ziele, welches für jeden besonderen Zweck als das entsprechende leicht ausprobirt werden kann, geführt ist, wird die Zellenmasse mit Wasser ausgewaschen, und nach vollständiger Entfernung aller Salpetersäure ꝛc. wiederholt mit Weingeist ausgekocht, so lange dieser noch etwas auflöst. Selten ist noch ein weiterer Reinigungsproceß durch andere Auflösungsmittel vorzunehmen, vielmehr genügt das beschriebene Verfahren nicht nur für phytotomische Zwecke, sondern zugleich auch, um aus jeder Art von holzigen sowohl wie dünnzelligen Pflanzentheilen reine Cellulosemasse darzustellen, welche als annähernd reine Cellulose gelten kann.

§. 136. Zusammensetzung der Cellulose. Die angegebene Formel für die Zusammensetzung der Cellulose beruht auf den zuverlässigsten mit möglichst reiner Cellulose vorgenommenen Elementaranalysen; dieser empirischen Formel gegenüber hat man für die Cellulose, da sie sich wie ein dreisäuriger Alkohol verhält, die Constitutionsformel $C_6 H_7 O_2 (OH)^3$ aufgestellt. Was die elementare Zusammensetzung betrifft, so ist diese von den verschiedensten Chemikern untersucht; am meisten war dafür maßgebend Mitscherlich's Analyse des schwedischen Filtrirpapiers, welche auch mit den früheren Untersuchungen Payen's übereinstimmte. Auch Schulze's Analysen desselben Stoffes sowie der reinen Baumwolle entsprechen ganz der angegebenen Formel. Payen fand bei der Untersuchung der verschiedensten Pflanzengewebe, daß, wenn denselben durch Aether, Weingeist, Salzsäure, Chlor, Alkalien und Wasser sämmtliche löslichen Theile entzogen waren, die Resultate mit einander übereinstimmten; er ließ sich aber in Folge ungenügender mikroskopischer Untersuchungen zu der irrthümlichen Annahme eines besonderen incrustirenden Stoffes verleiten, und identificirte irrthümlich mit der Cellulose die derselben isomeren Zellmembransubstanzen der Pilze und Flechten. Frémy hält dagegen die gewöhnliche Cellulose für ein Gemisch verschiedener isomerer Substanzen und unterscheidet:

Vasculose, welche hauptsächlich die Gefäße der Pflanzen bildet;
Paracellulose, besonders das Mark und die Markstrahlen bildend, und
Fibrose, die eigentliche Holzfaser.

Ob jedoch derartige Verschiedenheiten wirklich existiren, ist noch durchaus nicht erwiesen; ebenso wenig steht es fest, daß die von Erdmann Glykodrupose und Glykolignose genannten Stoffe wirklich von der Cellulose verschieden sind.

§. 137. Eigenschaften der Cellulose. Im reinen Zustande erscheint die Cellulose rein weiß, unter dem Mikroskope vollkommen durchsichtig und farblos. Ihr Wärmeleitungsvermögen ist noch nicht genau ermittelt, jedoch im Allgemeinen ein geringes, wie schon aus dem Schutze hervorgeht, welchen Holz, Stroh, Leinwand, Baumwolle gegen das Eindringen von Wärme und Kälte darbieten können, und dessen sich auch die Pflanzen selbst erfreuen, indem wenigstens ihre inneren Theile vor den Temperaturextremen der äußeren Umgebung und raschem Temperaturwechsel geschützt sind. Die besondere zellige Structur hat dabei einen großen Antheil, so daß man annehmen kann, bei gleichen Dimensionen sei das Wärmeleitungsvermögen ein um so größeres, je mehr der Pflanzentheil oder pflanzliche Gewebestoff sich in der Anordnung seiner Theile einem Continuum von Substanz nähert. Daher ist z. B. Baumwolle ein schlechterer Wärmeleiter als Leinwand, weiche Hölzer stehen im Wärmeleitungsvermögen den harten nach, bei einem Holzstück ist dasselbe verschieden je nach der Richtung der Fasern. Die Versuche über die Wärmeleitungsfähigkeit des Holzes haben gezeigt, daß die Axe der größten Leitungsfähigkeit parallel den Fasern ist, die Axe der kleinsten Leitungsfähigkeit senkrecht auf die Fasern und parallel den Markstrahlen,

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

die Axe mittlerer Leitungsfähigkeit ist zugleich senkrecht auf die Fasern und die Markstrahlen, woraus sich zugleich ergiebt, daß die Axen größten und kleinsten Elasticität des Holzes mit denen des größten oder kleinsten Wärmeleitungsvermögens zusammenfallen. Von 54 Holzarten, welche Tyndall untersuchte, zeigte die amerikanische Birke, demnächst die Eiche im Vergleich zu den übrigen Holzarten das stärkste Leitungsvermögen in der Richtung der Fasern, Lorbeer und schottische Birke das geringste. Das Leitungsvermögen der Rinden bei Birke, Eiche, Ulme, Kiefer zeigte sich immer namhaft geringer als das des Holzes von derselben Baumart. Sofern man das Verhalten des Holzes als Maßstab für die Cellulose nehmen darf, so ist die Ausdehnung durch die Wärme ungefähr nur halb so groß, wie diejenige des Glases oder $^1/_3$ derjenigen des Eisens, nämlich von 0 bis $100^0 = {}^1/_{2500}$ der Länge. Das Bersten der Bäume bei großer Winterkälte ist als eine Folge der durch Temperaturerniedrigung bewirkten Zusammenziehung der Holzmasse anzusehen. In dem Elektricitätsleitungsvermögen der Cellulose bedingt die Gegenwart oder Abwesenheit von Feuchtigkeit große Verschiedenheit: die vollkommen trockene Holzfaser gehört zu den schlechtesten Elektricitätsleitern, es genügt aber schon eine sehr geringe Menge hygroskopischer Feuchtigkeit, jenes Leitungsvermögen bemerklich zu steigern; weshalb man Leinen, Holz und ähnliche Gegenstände zu den sogenannten Halbleitern zählt.

Die Cellulose ist durchaus nur des festen Aggregatzustandes fähig, indem sie sich weder schmelzen noch durch irgend ein Auflösungsmittel in flüssigen Zustand versetzen läßt. Letzteres Verhalten namentlich gehört zu den wesentlichen Bedingungen, welche die Zellmembran zu erfüllen hat: denn sie soll ein Behälter für Flüssigkeiten sein, und den auflösenden Einwirkungen der letzteren daher den nöthigen Widerstand entgegensetzen. Eben so zeichnet sie sich, entsprechend der Rolle, welche sie für die lebende Pflanze zu erfüllen hat, aus durch einen gewissen Grad von Festigkeit und Elasticität. Beide Eigenschaften sind, gleich dem Wärmeleitungsvermögen, bei ganzen Pflanzentheilen oder Gewebstoffen aus pflanzlichem Material nicht nur von dem entsprechenden Verhalten der reinen Cellulosesubstanz, sondern zugleich in hohem Grade von der Art und Weise abhängig, wie dieselbe organisch gestaltet und die einzelnen Theile (Zellen) aneinandergefügt sind. Am ausgezeichnetsten sind beide Eigenschaften entwickelt bei langgestreckten Zellen mit relativ stärker verdickten Wänden, also bei den Bastzellen und Gefäßen vieler Pflanzen. Kürzere Zellen, welche in der Längsrichtung aneinander gefügt sind, geben keinen Maßstab, da sie unter dem Einflusse zerreißender Kräfte von einander getrennt werden: soll die Festigkeit der Zellwand selbst geprüft werden, so muß die Zelle in der Richtung, nach welcher die zerreißende Kraft wirkt, eine dem Angriffe dieser Kraft entsprechende Länge haben: bei gleichem Durchmesser der Zelle oder einer gewissen Zahl nebeneinander liegender Zellen, z. B. in einem gedrehten Leinen- oder Baumwolle-Faden, wird vorzugsweise die Dicke der Wandung für die Festigkeit entscheidend sein, vorausgesetzt, daß die Zellsubstanz von

unveränderter Beschaffenheit ist. Hieraus läßt sich leicht die Ursache der ungleichen Festigkeit der Baumwolle-, Leinen-, Hanf- ꝛc. Fäden herleiten. Von besonderem Interesse für den Landwirth ist unter Anderem die Festigkeit, welche Getreidehalme der biegenden Kraft des Windes und Schlagregens entgegensetzen: es läßt sich dafür im Allgemeinen der Grundsatz aussprechen, daß das Getreide um so leichter sich lagert, je weniger die Zellen der Halme versetzt sind, d. h. je weniger die Zellwände verdickt sind. Rasches üppiges Wachsthum bringt, da dasselbe mit beschleunigter Vermehrung und Vergrößerung der Zellen identisch ist, und die Zellwände unter diesen Umständen nicht zu der gehörigen Versetzung gelangen, Lagerkorn hervor, während das durch verlangsamtere normale Ernährung bedingte Wachsthum diejenige allseitige Ausbildung der Zellen in dem Stengel der Pflanze bewirkt, woraus ein kräftiger Halm hervorgeht.

Als Ausdruck für die absolute Festigkeit der Cellulose müssen uns, da Versuche über die reine und ein Continuum bildende Substanz fehlen, Hölzer und Seile dienen. Bei 1 Quadratcentimeter Querschnitt zerreißt Eichenholz durch eine ziehende Kraft, welche einer Belastung von ungefähr 1500 Kilogramm entspricht, Weißbuchen 1400, Weißtannen 957, Mahagoni 600, Hanfseile 615. Letztere vertragen, wenn wir sie mit Eisenstäben vergleichen, ungefähr nur $^1/_{10}$ der zerreißenden Kraft, welcher diese widerstehen. Dagegen ist ihre auf solche Weise ausgedrückte Festigkeit die zehnfache des Bleies. So weit es sich nur auf Hölzer bezieht, wird später über die andern Formen der Festigkeit noch weiter die Rede sein.

Die Elasticität der Cellulose ist durch Zahlen noch weniger genau ausdrückbar, da es an genauen Versuchen darüber fehlt. Daß sie sehr bedeutend sei, geht aus der Biegsamkeit und dem sonstigen Verhalten der Leinenfasern hervor; sie äußert sich aber auch noch auf andere Weise, so namentlich bei dünnwandigen Zellen an der Vergrößerung ihres kubischen Inhaltes durch Aufnahme von Flüssigkeit, und umgekehrt an dem Zusammenschrumpfen, der Verminderung des flüssigen Inhalts durch Eintrocknung oder Exosmose. — Die mit Wasser befeuchtete Pflanzenfaser zeigt neben der Elasticität noch einen hohen Grad von Geschmeidigkeit, welcher durch Austrocknung verloren geht, so daß die vollständig ausgetrocknete Faser einen gewissen Grad von Sprödigkeit darbietet, welchen sie auch durch andere Ursachen, namentlich durch Imprägnirung mit verschiedenen antiseptisch wirkenden Stoffen (Theer, Metallsalze, Weingeist ꝛc.), desgleichen durch wiederholte Einwirkung der Siedehitze, annimmt.

Das specifische Gewicht der Cellulose wird gewöhnlich zu 1,525 angenommen, beträgt aber nach Schulze's Beobachtungen mindestens 1,55.

Unsere mikroskopischen Hülfsmittel haben bisher nicht ausgereicht, über die innere Textur der pflanzlichen Zellwände Auskunft zu geben. Eigentlich faserig erscheint dieselbe erst nach vorausgegangener chemischer oder mechanischer Einwirkung, z. B. bei der Leinenfaser, wenn dieselbe

durch längeren Gebrauch abgenutzt ist. Wo eine faserige Streifung ursprünglich vorhanden ist, muß sie anders als durch Annahme entsprechender innerer Structurverhältnisse gedeutet werden.

Dagegen ist die Zellwand auch ohne die geringste erkennbare Spur von Poren sowohl in hohem Grade hygroskopisch als permeabel für Wasser und andere Flüssigkeiten. Die Hygroskopicität ist eine von denjenigen Eigenschaften der Cellulose, welche an den vitalen Beziehungen derselben wahrscheinlich großen Antheil haben. Wir erkennen sie schon an dem Umstande, daß alle an der Luft ausgetrockneten Pflanzentheile und diejenigen Stoffe, welche annähernd reine Cellulose repräsentiren, z. B. Leinwand, Papier, Baumwolle, eine gewisse Menge Wasser zurückbehalten, welches sie auch ebenso wieder aus der Luft aufnehmen, wie sie es zuvor durch künstliche Mittel vollständig verloren hatten. Die Menge dieses hygroskopischen Wassers beträgt bei mittlerer Temperatur und Luftfeuchtigkeit ungefähr 10 Procent, welche Quantität bei lufttrockenem Holze, Stroh, Heu, Leinwand ꝛc. mindestens vorausgesetzt werden kann. Versuche von Unger haben dargethan, daß unverletzte Blätter und Stengel lebender Pflanzen keine Spur von Wassergas aus der Luft verdichten, um so mehr geschieht dies aber durch bloßgelegte innere Theile derselben Organe, desgleichen durch die Wurzelendigungen, und besonders nach Schulze's Beobachtungen durch die Wurzelhaare, welche dazu bestimmt erscheinen, aus der sie umgebenden feuchten Luft im Erdboden Wassergas in so reichlicher Menge zu verdichten, daß von hier aus eine Erfrischung der ganzen Pflanze möglich ist, und auf diese Weise Ersatz geboten wird für den Mangel an tropfbar flüssigem Wasser, welches die Endigungen der Wurzelfasern (die Saugwurzeln) aus dem durchfeuchteten Boden aufzunehmen haben. — Es ist bei dieser Gelegenheit noch der Volumsveränderung zu gedenken, welche die Cellulose durch Befeuchtung, selbst durch die mittelst ihrer hygroskopischen Eigenschaften aufgenommene, erfährt, und welche sich unter anderem beim Holze durch das bekannte an Thüren, Fenstern, Mobilien ꝛc. so sehr lästige Quellen desselben, gleichwie umgekehrt durch Volumsveränderung in trockener Luft, zu erkennen giebt. Eine eigenthümliche, zuerst paradox erscheinende Wirkung der Durchfeuchtung auf das Volum der Holzfaser ist die Verkürzung der Stücke; dieselbe erklärt sich aber daher, daß bei langgestreckten Zellen, besonders den Bastfasern, die seitliche Auseinanderdrängung der Substanz die überwiegende (vielleicht ausschließliche?) ist, und nicht eine wirkliche Ausdehnung, wie sie Wärme auf feste Stoffe ausübt, sondern nur ein Nachgeben der Theile nach dieser einen bestimmten Richtung, welches nothwendig eine Verkürzung nach der andern Richtung zur Folge haben muß.

Die Permeabilität der Cellulose für Flüssigkeiten, ohne daß dabei eine Spur von Auflöslichkeit derselben in jenen vorhanden ist, gewährt ihr große physiologische Bedeutung, da hierdurch der endosmotisch beschränkte Verkehr zwischen dem flüssigen Zelleninhalte und der von außen umgebenden Flüssigkeit, gleichwie zwischen dem Inhalte benachbarter Zellen, und somit eine durch alle Theile der Pflanzen hindurch-

gehende Wechselwirkung der Elementarorgane ermöglicht ist. Wir dürfen dabei nicht vergessen, daß der aus Cellulose bestehende Theil der Begrenzung der einzelnen Zellen bei jenem Wechselverkehr nicht ausschließlich fungirt, sondern daß dabei diejenigen andern Stoffe, welche der Cellulose auf- und eingelagert sind, unstreitig auch die Intercellularsubstanz, einen nicht geringen Antheil an dem Resultate haben, und daß daher, wenn wir mit Membranen, welche aus reiner Cellulose bestehen, Versuche anstellen wollten, das physiologische Problem des Zellsaftaustausches nicht gelöst werden würde. Ueberhaupt ist die Cellulose, obschon den der Menge nach überwiegenden Theil der Zellmembran ausmachend, nicht mit der lebenden Zelle selbst zu verwechseln, sondern vielmehr als ein Aussonderungsprodukt derselben zu betrachten, von dem Primordialschlauche aus, oder was man sonst als den primitiven Grad der Lebensthätigkeit ansehen will, erzeugt, um im Dienste der letzteren zu stehen. — Die genauesten mikroskopischen Untersuchungen haben bisher keine eigentlichen Poren in der Zellwand nachweisen können, außer wo zugleich die höchste Wahrscheinlichkeit vorliegt, daß solche Durchbohrungen durch spätere Resorption entstanden sind. Daß ein nicht poröser Körper von Flüssigkeiten durchdrungen werde, ohne von diesen partiell gelöst zu werden, scheint den Elementarbegriffen von der Undurchdringlichkeit der Materie zuwiderzulaufen. Indessen dürfen wir den Angaben des Mikroskops in dieser Beziehung eine nur beschränkte Bedeutung beilegen, da dasselbe Poren oder Spalten ebenso wenig wie Linien oder Punkte mehr erkennen läßt, wenn der Durchmesser derselben kleiner als $^1/_{6000}$ Par. Linie ist. Sofern wir nun Ursache haben anzunehmen, daß die Moleküle des Wassers und selbst der complicirtest zusammengesetzten organischen Stoffe kleiner als $^1/_{100000}$ Linie im Durchmesser sind, so liegen solche Erklärungsversuche vorläufig ganz außerhalb der Beobachtungssphäre.

§. 138. Die Gestaltungs- und Structur-Verhältnisse, welche die Cellulose in der lebenden Pflanze darbietet, schließen sich genau an diejenigen der Zellen selbst an; denn es kommt Cellulose nie als Zelleninhalt vor, sondern immer nur entweder als ursprüngliche Membran oder als deren secundäre Verdickungsmasse. Zum näheren Verständniß müssen wir auf die Entstehung, Vergrößerung und sonstige Gestalt-Metamorphose der Pflanzenzellen zurückgehen. Nach allen Beobachtungen scheint der Bildung der Cellulose-Membran, überhaupt der deutlich ausgebildeten Zelle, der Primordialschlauch mit dem Zellenkern vorauszugehen. Immer aber entstehen neue Zellen erst im Anschluß an bereits vorhandene Mutterzellen. Der Primordialschlauch, von Hugo Mohl entdeckt, ist diejenige in allen noch jungen oder wenigstens noch lebensthätigen Zellen nachweisbare innerste Zellmembran, welche durch ihren Stickstoffgehalt und die von der Cellulose-Membran abweichenden Reactionen (gelbe Färbung durch Jod, Unlöslichkeit in Schwefelsäure) ausgezeichnet, und daran zu erkennen ist, daß sie sich von der Cellulosewand, mit welcher sie überkleidet ist, durch Alkohol oder andere zusammenziehend wirkende Flüssigkeiten abtrennt, indem sie sich mit allen festen Stoffen, welche innerhalb der Zelle enthalten sind,

zusammenschnürt. Der Zellenkern (Cytoblast), von Robert Brown entdeckt, von Schleiden zuerst in seiner umfassenden Bedeutung gewürdigt, ist ein durch Stickstoffgehalt ausgezeichneter, der Gestalt nach ungefähr linsenförmiger kleiner Körper, nahe der inneren Zellwand anliegend und mit dem Primordialschlauch vereinigt, in seiner innern Substanz mit einem oder mehreren Körnchen, den Kernkörperchen, versehen, und in allen Zellen, mit Ausnahme derjenigen bei niederen Pflanzen, vorhanden.

Die Bildung oder Vermehrung der Zellen geht entweder von einer Theilung des Primordialschlauches (Protoplasmamasse) in einer Mutterzelle aus, oder sie geschieht unabhängig davon, d. h. frei im Innern einer Zelle, oder durch Ausbauchung und Abschnürung, bei niedrigeren Pflanzen auch wohl durch sogenannte Copulation. Die Abschnürung findet häufig statt bei der Vermehrung der Pilze, z. B. des Hefepilzes; die sogenannte freie Zellenbildung kommt vor bei der Entstehung der ersten Zellen im Embryosack und dem Pollenschlauche der Phanerogamen, bei den Sporen der Pilze, Flechten und Algen. Die gewöhnliche Art der Zellenvermehrung ist die zuerst genannte, also durch Theilung. Als Beispiel einer solchen Zelltheilung, die übrigens auch wieder in verschiedener Weise stattfinden kann, möge die bei der Conferva glomerata von Mitscherlich und Mohl beobachtete dienen. An der Stelle, wo sich die Scheidewand bildet, wächst aus der Protoplasmamasse eine ringförmige Falte hervor, welche sich allmälig verengt, und den Zellinhalt immer mehr zusammenschnürt. Zugleich setzt sich auf der ganzen äußern Fläche des Protoplasmas eine Cellulosemembran ab, welche, so weit sie zwischen der äußern Fläche des Protoplasmas und der innern Fläche der sich theilenden Zelle verläuft, den secundären Schichten der letzteren als deren jüngste und innerste sich anreiht. An der Stelle, wo die Protoplasmamasse sich einfaltet, setzt sich die Cellulosehaut in die Duplicatur der Falte fort, und bildet so eine aus einer doppelten Membran bestehende ringförmige, dünne, unvollständige Scheidewand. Diese ringförmige Falte und die in ihr liegende Cellulose-Membran ziehen sich immer mehr zusammen, bis die Oeffnung in der Mitte verschwindet, der Zelleninhalt und das Protoplasma in zwei Theile abgeschnürt sind, und die Cellulose-Membran als vollständige (doppelte) Scheidewand auftritt. In ähnlicher Weise nun geht auch die Vermehrung der Zellen des sich neubildenden Holzes der Bäume, des Urgewebes (früher sogenannten Cambiums), vor sich, und zwar so, daß die Richtung und sonstige Art und Weise der Theilung zugleich maßgebend wird für die Anlage zu der späteren Gestalt der Zelle und für das Ineinandergreifen der Zellen zu einem zusammenhängenden Gewebe, indem z. B. bei den langgestreckten jungen Holzzellen, welche als Mutterzellen fungiren, ebenso wie bei der kurzen wagerechten Markstrahlzelle, eine senkrechte Theilung erfolgt; die junge Holzzelle ist daher von ihrem Entstehen an langgestreckt in paralleler Richtung mit der Axe, ebenso wie die junge Markstrahlzelle verkürzt und von dem Mark nach der Peripherie des Stammes hin gerichtet. Die Tochterzellen, welche aus

der Theilung der Mutterzellen des Urgewebes entstehen, werden selbst wieder zu neuen Mutterzellen, und so bleiben zuletzt nach vollendeter Theilung an der Peripherieseite des Urgewebes die Bast- und Rindenparenchymzellen, in der Anlehnung an den früheren Splint die neuen Holz- und Markstrahlzellen. Zwischen letzteren entstehen durch überwiegende Entwickelung einzelner Zellenreihen die Gefäße.

Fertige Zellen haben immer eine selbstständige allseitige Begrenzung, so daß also da, wo sich zwei oder mehrere Zellen berühren, keine gemeinschaftlichen Scheidewände vorkommen, sondern jede Grenzwand eine doppelte ist, und alle Zellen eines Zellgewebes vollständiger Isolirung fähig sind.

Daß die Kugelgestalt die allen Zellen ursprünglich zu Grunde liegende sein sollte, ist eine Annahme, welche selbst für die frei in einer Flüssigkeit sich entwickelnden Zellen nur in so weit zutrifft, als es sich um die ersten Rudimente handelt; in ihrer weiteren Entwickelung bieten dieselben alle Uebergänge von der Kugelgestalt bis zu dem fadenförmigen Schlauche dar. In manchen Fällen und für gewisse Gestaltungsverhältnisse lassen sich die bedingenden Ursachen nachweisen, wodurch bestimmte Zellenformen hervorgebracht werden: es ist dies namentlich im Zellgewebe der Fall, indem hier z. B. der gegenseitige Druck aus der rundlichen die ebene Begrenzung, also aus der kugeligen oder elliptischen Form die polyedrische hervorbringt; im Allgemeinen aber unterliegt die Gestalt der einzelnen Zelle ebenso wie der ganzen Pflanze denselben höheren Normen, nach welchen der Organismus das Ganze und seine Theile beherrscht.

So lange die junge Zelle noch dünnwandig ist, kann sie sich vermöge der Elasticität der Cellulose, der Ausdehnung ihres Inhaltes folgend, vergrößern. Indem dies geschieht, bleibt die Protoplasmamasse dicht an die innere Fläche der Cellulosewand angeschmiegt, diese gewissermaßen vor sich herdrängend und sie durch fortgesetzte Aussonderung von Cellulosesubstanz ernährend, bis der weiteren Ausdehnung durch die Beschränktheit des Raumes Grenzen gezogen sind; worauf die Zellwand bis zum Abschluß der Lebensvorgänge im Innern der Zelle entweder keine weiteren Veränderungen erleidet, oder die Ablagerung der Cellulose auf der inneren Fläche fortdauert, die Zellwand also verdickt wird. Diese Verdickung der Zellwände kann sowohl continuirlich als periodisch geschehen, so daß darnach die verdickte Wand entweder gleichartig oder aus abwechselnden Schichten zusammengesetzt erscheint. Unter dem Einflusse des Saftaustausches mit den benachbarten Zellen geschieht es gewöhnlich, daß die Zellwand sich nicht an ihrer ganzen Fläche verdickt, sondern in schmalen spiraligen Linien oder Streifen, in einzelnen Ringen, oder mit Reihen von bald runden, bald spaltförmigen Unterbrechungen. Hieraus geht die große Mannigfaltigkeit von Zellen oder (wenn sie der Form nach langgestreckt sind) Gefäßen hervor, welche man Spiralzellen, Spiralgefäße, Ringgefäße, Treppengänge, poröse Zellen, punktirte Zellen u. s. w. nennt.

§. 139. Das chemische Verhalten der Cellulose ist den in

der Pflanze vorhandenen Einwirkungen gegenüber ein fast indifferentes, so daß nur in besonderen Fällen die Cellulosewand später wieder chemisch verändert oder wohl gar aufgelöst wird, wenigstens so lange sie noch unter den normalen Vitalitätseinflüssen steht.

Von den Verbindungen, welche die Cellulose mit andern Stoffen eingeht, ohne dabei selbst zersetzt zu werden, sind uns hauptsächlich nur solche bekannt, welche beim Anbeizen der Pflanzenfasern zum Zwecke des Färbens oder beim Färben selbst sich bilden. Aber auch von diesen Verbindungen wissen wir weiter Nichts, als ihr Vorhandensein in den gefärbten Pflanzenfasern; bei vielen derselben ist kaum sicher zu bestimmen, ob die betreffenden Stoffe chemisch mit der Cellulose vereinigt sind, oder nur durch Adhäsion darauf fixirt, und bei denen, wo eine wirkliche chemische Verbindung anzunehmen ist, fehlt es an dem eigentlich entscheidenden Nachweis des Gewichtsverhältnisses, welches einer bestimmten Proportion entspricht. Es sind verschiedene unlösliche Basen und basische Salze, welche einer solchen Vereinigung mit der Pflanzenfaser fähig sind. Für Färbereizwecke dienen besonders Thonerde, Eisenoxyd, Zinnoxyd, Chromoxyd, auch wohl Kupferoxyd und Bleioxyd, indem die von allen fremden Beimengungen möglichst befreite Pflanzenfaser mit Auflösungen dieser Oxyde in Berührung gebracht wird, wodurch das Oxyd selbst oder ein basisches Salz desselben sich mit der Cellulose vereinigt, während die mit dem Oxyd verbundene Säure oder ein Theil derselben ausgeschieden und darnach durch Wasser weggespült wird. Taucht man ein Stück reine Leinwand in eine Auflösung von essigsaurem Aluminium, so bemerkt man sogleich nach dem Herausziehen den Essigsäuregeruch; und läßt man darauf das Zeug an der Luft trocknen, so findet man dasselbe nachher mit einer gewissen Menge von Thonerde verbunden, welche so fest daran haftet, daß sie nur durch stärkere Säuren herausgezogen werden kann.

Wenn sich stärkere Säuren mit der Cellulose verbinden, so geschieht es immer nur unter gleichzeitiger Zersetzung der letzteren. Besonders interessant sind die Produkte der Einwirkung von Schwefelsäure auf Cellulose. Die erste Wirkung concentrirter Schwefelsäure auf die Pflanzenfaser giebt sich dadurch zu erkennen, daß diese eine aufgequollene gelatinöse Beschaffenheit annimmt; hierauf beruht die Darstellung des sogenannten Pergamentpapiers, welches erhalten wird, indem man Papier eine bis zwei Minuten in eine Mischung von 1 Vol. Schwefelsäure und $^1/_2$ Volum Wasser taucht, dann herausnimmt und rasch mit Wasser vollständig auswäscht. Das so erhaltene vegetabilische Pergament stellt eine im Aeußern und auch in seinen physikalischen Eigenschaften der thierischen Blase ähnliche Masse dar. Beim Trocknen schrumpft es zu einer durchscheinenden Masse zusammen, welche in Wasser weich wird, ohne dabei aufzuquellen oder wesentlich an Festigkeit zu verlieren. Es wird jetzt vielfach statt der thierischen Blase angewandt, z. B. zum Zubinden von Gläsern ꝛc., und hat außer seiner größeren Billigkeit vor der Blase den Vorzug, daß es nicht fault und nicht von Motten angegriffen wird. Seiner endosmotischen Wirkungen wegen wird es auch zweckmäßig

als Dialysator verwandt. — Während bei dem Pergamentpapier durch die nur kurze Zeit andauernde Einwirkung der Schwefelsäure nur die Oberfläche in eine aufquellende Masse verwandelt ist, quillt bei längerer Einwirkung der Säure die ganze Masse zu einer gallertartigen Mischung auf, die sich allmälig in einen klaren Syrup verwandelt. Wird dieser mit Wasser vermischt, so scheidet sich eine weiße, flockig gelatinöse Masse ab, das sogenannte Amyloïd, ein Körper, der in Wasser aufquillt, ohne sich zu lösen, und der von Jodlösung ähnlich wie Stärke blau gefärbt wird. In diesem Verhalten haben wir diejenige charakteristische Reaction, durch welche die Cellulose von allen andern organischen Membranen oder festem Zelleninhalte sicher unterschieden werden kann. Nicht nur concentrirte, sondern auch noch die mit der Hälfte ihres Gewichtes Wasser verdünnte Schwefelsäure kann die Cellulose zu dieser Reaction gegen Jod befähigen. Eine solche schwächere Säure (von etwa 1,54 spec. Gew.) hat vor der concentrirten den Vorzug, daß sie, ohne die erwähnte Reaction zu beeinträchtigen, die Form der Zellwand unverändert läßt, oder wenigstens nur ein geringes und verzögertes Aufquellen der Cellulose bewirkt, welches der mikroskopischen Untersuchung über die Form und Structur der Zelle keinen Abbruch thut. Uebrigens ist bei mikroskopischen Untersuchungen, durch welche mittelst dieser Reaction die Gegenwart von Cellulose constatirt werden soll, eine bald stärkere bald minder starke Schwefelsäure in Anwendung zu bringen, da die Cellulose in sehr verschiedenen Modificationen auftritt, deren eines, allerdings seltenes, Extrem schon ohne vorherige oder gleichzeitige Behandlung mit Schwefelsäure durch Jod blau gefärbt wird, das andere erst nach längerer Einwirkung concentrirter Säure. Man darf sich daher bei solchen Untersuchungen nicht zu übereilten Schlüssen verleiten lassen, bevor das Reagens abwechselnd in der einen oder der anderen Weise in Anwendung gekommen ist.

Auch muß man sich vor Irrthum hüten, welcher dadurch bedingt ist, daß die Cellulose sich durch andere Stoffe, von welchen sie imprägnirt ist, der Reaction ganz oder theilweise entzieht. Diese Stoffe können häufig, wie z. B. in den Verdickungsschichten des Holzes, nicht anders als durch zerstörende Mittel entfernt werden, von welchen die Cellulose selbst nicht afficirt wird.

Bei längerer Einwirkung von Schwefelsäure auf Cellulose entsteht Holzschwefelsäure, eine Säure von unbestimmter Zusammensetzung, die weder selbst krystallisirbar ist, noch krystallisirende Salze bildet, und mit Wasser erhitzt in Schwefelsäure und Dextrin zerfällt.

Dauert die Einwirkung der Schwefelsäure auf Cellulose fort, bis diese aufgelöst ist, so findet man nach Entfernung der Schwefelsäure durch kohlensaures Baryum in der Flüssigkeit Dextrin aufgelöst. Diese Umwandlung findet statt, ohne daß sich gefärbte Produkte bilden, sofern die Cellulose vollkommen rein war, und keine erhöhte Temperatur einwirkte. Beim längeren Kochen der Lösung dieses sogenannten Holzdextrins wird dasselbe in Zucker umgewandelt. Die Schwärzung von Holz und

anderen Pflanzentheilen durch concentrirte Schwefelsäure wird durch andere Stoffe bedingt, von welchen die Cellulose begleitet ist.

Der Schwefelsäure durchaus ähnlich, nur milder, wirkt eine concentrirte Lösung von Chlorzink, welches überhaupt, was die katalytisch zersetzende Einwirkung auf andere organische Stoffe betrifft, sich der Schwefelsäure mehr anschließt, obschon es derselben in seinen allgemeinen chemischen Eigenschaften sehr entfernt steht. In erhitzter concentrirter Chlorzinklösung quillt Cellulose sofort auf und verflüssigt sich alsbald, ohne geschwärzt zu werden. Bei gewöhnlicher Temperatur dehnt sich die Einwirkung nur bis zu einem geringen Aufquellen aus, und unter dieser Einwirkung des Chlorzinks wird die Cellulose durch Jod schön blau gefärbt. Hierauf gründet sich das von Schulze empfohlene Reagens auf Cellulose, welches man bereitet, indem man Zink in wässeriger Salzsäure löst, die Auflösung in Berührung mit metallischem Zink abdampft, bis sie schwach syrupsconsistent ist, sie darauf von dem Zink abgießt, und die Abdampfung fortsetzt, bis die Auflösung die Consistenz eines dicken Syrups erreicht hat; in diesem wird so viel Jodkalium aufgelöst, als er aufzunehmen vermag, und dann Jod hinzugefügt, von welchem sich überhaupt nur wenig, aber um so mehr in dem Gemische löst, je mehr Jodkalium dasselbe enthält. Ein solches Chlorzink-Jodkalium-Jod-Gemisch hat vor Schwefelsäure und Jod den Vorzug, daß es sofort angewandt werden kann und wenigstens sicherer wirkt als jene.

Ueber die Wirkung anderer Säuren auf Cellulose wissen wir noch wenig. Die stärksten organischen Säuren verhalten sich selbst in der Wärme indifferent dagegen. Was die unorganischen Säuren betrifft, so sind die stärkeren in ihrem Verhalten zur Cellulose der Schwefelsäure ähnlich, stehen ihr aber an Energie weit nach. Am besten läßt sich die Einwirkung an gereinigter Flachsfaser oder Baumwolle beobachten: mit wässeriger Salzsäure erwärmt zerfallen die Zellen in Stücke, und zerfasern sich zugleich der Länge nach; zu vollständiger Auflösung ist aber ein lange fortgesetztes Kochen mit starker Salzsäure erforderlich.

Salpetersäure, die Oxyde des Chlors, Chromsäure und andere Säuren, welche leicht Sauerstoff abgeben, wirken zugleich oxydirend, und erzeugen daher besondere Produkte, welche aber bis jetzt wenig untersucht sind. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht, in der Wärme nur sehr schwach auf Cellulose. In erhitzter Salpetersäure von 1,3 bis 1,4 spec. Gew. zerfasert reiner Flachs, indem sich durch Entwickelung von salpetriger Säure eine stattfindende Oxydation zu erkennen giebt. Werden die Fasern mit destillirtem Wasser ausgewaschen und darauf mit Ammoniak behandelt, so löst sich ein Theil auf, und wird aus dieser Auflösung durch Säuren in Flocken gefällt; der in Ammoniak ungelöst gebliebene Theil zeigt noch die Zusammensetzung der Cellulose und auch deren Reaction.

Das beste Lösungsmittel ist das von Schweizer zuerst empfohlene Cuprammonium oder Kupferoxyd-Ammoniak (bereitet durch Auflösen von Kupferhydroxyd in Ammoniak). Die Cellulose löst sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in dieser Flüssigkeit, besonders rasch Baumwolle;

dieſelbe quillt zuerſt gallertartig auf und bildet alsbald eine faſt klare blaue Löſung, welche mit Waſſer verdünnt ſich filtriren läßt. Salzſäure fällt aus dem Filtrat einen voluminöſen weißen Niederſchlag von der Zuſammenſetzung der Celluloſe, der bei 100° zu einer hornartigen durchſcheinenden ſpröden Maſſe eintrocknet. Wurde der Niederſchlag vor dem Trocknen mit Alkohol gewaſchen, ſo bildet er eine weiße pulverige Maſſe. Wird Papier nur einen Augenblick in eine ſolche Löſung getaucht, dann durch Walzen geebnet und getrocknet, ſo wird es für Waſſer undurchdringlich und weicht auch in ſiedendem Waſſer nicht auf. Durch Zuſammenpreſſen von mehreren in die Löſung getauchten Papierblättern laſſen ſich Tafeln von großer Feſtigkeit herſtellen. Seide löſt ſich in der genannten Flüſſigkeit noch ſchneller als Baumwolle, Wolle nur beim Erwärmen vollſtändig; Stärke quillt auch ohne ſich zu löſen; Inulin löſt ſich ſehr leicht.

§. 140. Von großem Intereſſe ſind die durch Einwirkung concentrirter Salpeterſäure und eines Gemiſches derſelben mit Schwefelſäure hervorgebrachten Zerſetzungsprodukte der Celluloſe. Pelouze ſtellte zuerſt ein ſolches Präparat her, welches er für identiſch mit dem von Braconnot entdeckten, durch Behandlung von Stärke mit Salpeterſäure erhaltenen Xyloïdin (ſ. ſpäter bei Stärke) hielt, und welches ſich durch Leichtverbrennlichkeit auszeichnete. Zu einer Entdeckung von weittragenderer Bedeutung wurde der Gegenſtand, als Schönbein im Jahre 1846 verkündete, es ſei ihm gelungen, aus der Baumwolle ein exploſives Präparat zu bereiten, wodurch das Schießpulver vollſtändig erſetzt, und in gewiſſen Beziehungen ſogar übertroffen würde. In Folge dieſer Bekanntmachung wurde alsbald von mehreren Chemikern jene ſogenannte Schießbaumwolle (auch Pyroxylin) nachentdeckt, und ihre Darſtellung gelangte zu allgemeiner Kenntniß. Als die beſte Art der Bereitung des Präparates, wenn es auf die exploſiven Eigenſchaften desſelben ankommt, bewährte ſich die Behandlung gereinigter Baumwolle mit einem Gemiſche von 1 Volum concentrirter Schwefelſäure mit 2 Vol. rauchender Salpeterſäure; nachdem die Baumwolle 5 Minuten in dem erkalteten Säuregemiſch gelegen hat, wird ſie bis zur Entfernung aller Säuren mit Waſſer ausgewaſchen und bei 90° C. getrocknet. Höhere Temperatur darf wegen der Gefahr der Selbſtentzündung nicht angewandt werden. Ganz ähnliche Präparate liefern auch andere Formen der Celluloſe, vor welchen jedoch die Baumwolle wegen ihrer Gleichartigkeit in der Structur, wegen der Dünnwandigkeit und Reinheit den Vorzug hat. In dem äußeren Habitus, ſelbſt ſo weit er mikroſkopiſch zu erkennen iſt, erleidet die Celluloſe bei der Umwandlung in Pyroxylin keine weſentliche Veränderung, die Jodreaction verſchwindet aber, und das Gewicht vermehrt ſich um ungefähr $^2/_3$. Die Zuſammenſetzung iſt je nach der Bereitung etwas verſchieden; im Allgemeinen iſt aber die Schießbaumwolle als Trinitrocelluloſe anzuſehen, alſo als Celluloſe, in der drei Waſſerſtoffatome durch ebenſoviele Moleküle NO_2 erſetzt ſind, ſo daß die Formel danach ſein würde $C_6 H_7 (O . NO_2)^3 O_2$. Hieraus berechnet ſich, daß 100 Gewichtstheile Baumwolle ungefähr

180 Theile Pyroxylin liefern müssen. Die explosiven Wirkungen der im abgesperrten Raume entzündeten Schießbaumwolle beruhen ebenso wie diejenigen des Schießpulvers darauf, daß aus der festen Verbindung gasförmige Zersetzungsprodukte werden. Sie verbrennt ohne Rückstand, und liefert Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasser und Stickstoffoxyd.

Eine etwas modificirte, obschon dem gewöhnlichen Pyroxylin sehr ähnliche Schießbaumwolle, welche sich von jenem hauptsächlich durch geringere Explodirbarkeit und durch Löslichkeit in alkoholhaltigem Aether auszeichnet, erhält man, wenn die Baumwolle in ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und pulverisirtem Salpeter getaucht wird. Sie muß, wenn man ein nicht lösliches Präparat erhalten will, vorher bei 100° scharf getrocknet sein, und bleibt in dem Gemische von 20 Theilen feingeriebenem Salpeter und 31 Theilen concentrirter Schwefelsäure 24 Stunden liegen, wird dann mit Wasser ausgewaschen, und bei der letzten Auswaschung durch Zusatz von etwas Baryt von dem letzten Säurerest vollständig befreit. Die Auflösung dieser Schießbaumwolle, die hauptsächlich aus Dinitrocellulose zu bestehen scheint, in Schwefeläther heißt wegen ihrer leimenden oder klebenden Eigenschaften **Collodium**. Dasselbe hat, wenn man auf 1 Theil trockner Schießbaumwolle (Collodiumwolle) 25 Theile Schwefeläther anwendet, einen solchen Grad von dicklicher Consistenz, daß es in Gestalt eines dünnen Breies auf feste Oberflächen, z. B. eine Stelle der Oberhaut des menschlichen Körpers, aufgestrichen werden kann, und diese nach dem Verdunsten des Aethers als ein fest adhärirendes dünnes Häutchen, welches der Einwirkung des Wassers Widerstand leistet, überkleidet. Außer der Anwendung zu chirurgischen Zwecken hat das Collodium besonders in der Photographie ausgedehnte Verwendung gefunden.

Ueber die Einwirkung des Chlors auf Cellulose sind wir noch nicht befriedigend unterrichtet, obschon die genaue Kenntniß dieses Verhaltens schon um der Theorie des Bleichprocesses willen von Wichtigkeit sein würde. Man weiß nur im Allgemeinen, daß die Pflanzenfaser durch längere Zeit fortgesetzte wässerige Berührung mit Chlor mürbe und zuletzt ganz zerstört wird. Daß diese zerstörende Wirkung des Chlors nicht nur auf der gleichzeitigen Entstehung von Chlorwasserstoffsäure beruht, wird durch die unterchlorigsauren Alkalien erwiesen, von welchen selbst bei Gegenwart überschüssigen Alkalis die Pflanzenfaser gleichfalls stark angegriffen wird, wobei sich Kohlensäure bildet. Aehnlich dem Chlor, nur viel milder, wirkt auch die Luft, besonders durch das Sonnenlicht unterstützt, und bei Gegenwart von Wasser. Das Bleichen des Flachses und anderer Gewebstoffe, welche hauptsächlich aus Cellulose bestehen, muß mit der Vorsicht geschehen, daß die Einwirkung des Bleichmittels, sei dasselbe Chlor oder ein Chlorpräparat, oder die Atmosphärilien, aufhört, sobald der begleitende organische Farbstoff zerstört ist. Es muß daher auch namentlich zuletzt der kleinste Rest zurückgebliebenen Chlors entfernt werden, wozu u. A. unterschwefligsaure Salze dienen können (sogenanntes „Antichlor").

§. 141. Von wässerigen Alkalien wird die Cellulose nur in geringem

Grade afficirt, weshalb bei Zeugen, in welchen Pflanzenfaser mit Seide oder Wolle zusammengewebt ist, jene leicht erkannt werden kann, wenn man das Gewebe mit ätzender Kali- oder Natron-Lauge kocht: die thierische Substanz löst sich darin alsbald auf, während Baumwolle oder Leinen ungelöst bleiben. So hat man auch zuerst im Thierorganismus Cellulose entdeckt, indem man die nach dem Behandeln der betreffenden Thiersubstanzen mit ätzenden Alkalien ungelöst gebliebenen Reste der Cellulose-Reaction unterwarf. Durch längere Zeit fortgesetztes Erhitzen mit Alkali-Lösungen erlangt die Cellulose die Eigenschaft, von Jod blau gefärbt zu werden. Wird dagegen Cellulose mit Kalihydrat stärker erhitzt, so bilden sich bei 220° Oxalsäure, Ameisensäure und Kohlensäure; beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht Oxalsäure. Letztere Säure wird jetzt im Großen fast nur noch durch Schmelzen von Sägespänen mit einem Gemische von Kali- und Natronhydrat dargestellt.

Eine höchst interessante, von Mitscherlich zuerst beobachtete Zersetzung durch eigenthümliche Ferment-Einwirkung erleidet die Cellulose, wenn sie mit wässerigen Gemischen in Berührung kommt, worin eine Art Fäulniß stattfindet. Ein wirksames Gemisch dieser Art erhält man u. A., wenn man Stücke halbverfaulter und frischer Kartoffeln, mit Wasser übergossen, bei gewöhnlicher Temperatur so lange stehen läßt, bis die Zellen der frischen Stücke anfangen sich leicht abzulösen. Frische Kartoffelscheiben in die abfiltrirte Flüssigkeit gelegt, zersetzen sich alsbald in ähnlicher Weise, während sie in reinem Wasser liegend bis zum Beginn dieser Fäulniß viel längere Zeit gebraucht hätten. Das eigentlich wirksame Agens in der Flüssigkeit scheinen die mikroskopischen Organismen, die Vibrionen, zu sein, welche so häufig in Begleitung fäulnißartiger Vorgänge auftreten. Daß vorzugsweise die Cellulose dabei afficirt wird, erkennt man an dem Auseinanderfallen der Zellen und dem nachherigen Verschwinden der Zellwände, während die Stärkekörnchen der Kartoffel unversehrt bleiben. Daß dieser Fäulnißproceß auch bei der Kartoffelkrankheit eine wesentliche Rolle spielt, ist wohl anzunehmen. — Wir dürfen hierbei auch wohl desjenigen Kränkelns und Absterbens der Pflanzen gedenken, welches von den Wurzeln ausgeht, indem diese sich, wie es in dem des Drainirens bedürftigen Boden der Fall ist, unter dem Einflusse stagnirender Nässe befinden. Ob das von der Wurzelspitze ausgehende und nach den übrigen Theilen der Wurzelfasern sich ausdehnende Absterben der Zellen auf einer Fäulniß der Cellulose beruht, möchte eine allzugewagte Behauptung sein, als daß sie auch nur als Hypothese ausgesprochen werden dürfte.

§. 142. Die Cellulose in technischer Beziehung. Als textiles Material, d. h. zum Spinnen und Weben, eignet sich ein Pflanzentheil, wenn er aus Zellen von langgestreckter Form und gleichartiger, dabei aber auch nicht zu dünner Wandung besteht. Die Isolirung dieser Zellen untereinander, desgleichen vom benachbarten Zellgewebe und ihre Reinigung sind die zu den meisten technischen Nutzungszwecken unerläßlichen Vorbereitungsoperationen. Unter der großen Zahl von Pflanzen, welche sich durch Zellen von der angegebenen Beschaffenheit

und durch Isolirbarkeit derselben auszeichnen, haben verhältnißmäßig nur wenige eine solche Bevorzugung gefunden, daß sie als eigentliche Gespinnst- und Gewebe-Pflanzen gelten können. Unter den einheimischen ist der Flachs die wichtigste; ihm zur Seite steht der Hanf; von minderer Bedeutung ist und nur in roher Form verwendet wird der Bast mancher perennirender Gewächse und Bäume, besonders der Linden. Aber auch andere einheimische Pflanzen enthalten textile Fasern, z. B. die Nessel, welche daher vielfach zu diesem Zwecke benutzt worden ist. Von den aus dem Auslande bezogenen Gewebsmaterialien vegetabilischen Ursprungs hat die Baumwolle die überwiegendste Bedeutung. Außerdem verdienen Erwähnung der Manillahanf, von der auf den Philippinischen Inseln angebauten Musa troglodytarum stammend; der Neuseeländische Flachs von Phormium tenax; das chinesische Gras (Grass-Cloth); die Fasern von Urtica nivea und heterophylla, und der Jutehanf von Corchorus capsularis, einer nicht zu den Gräsern, sondern zur Familie der Tiliaceen gehörenden Pflanze.

§. 143. Der Flachs besteht aus den Bastfasern der Leinpflanze (Linum usitatissimum und anderer Species, z. B. L. perenne, L. multicaule, L. tartaricum). Sein Gebrauch zu gewebten Zeugen reicht bis ins höchste Alterthum zurück, wenigstens auf mehr als 3000 Jahre, da die Einhüllungen der ägyptischen Mumien aus Leinwand bestehen, von welcher sowohl grobe als auch die feinstgewebten Repräsentanten vorliegen. — Zum Verständniß der Hülfsmittel, welche bei der Verarbeitung des Flachses in Anwendung kommen, ist die Kenntniß der anatomischen Verhältnisse sehr bedeutungsvoll. Die langgestreckten Zellen, welche den Bast bilden, sind zu je 15 bis 30 bündelweise vereinigt, und diese Bündel liegen in der Längserstreckung des Stengels zwischen dessen Rinde und dem Holzkörper, getrennt von letzterem durch das Cambium oder die leicht zerreißbare Schicht dünnwandiger Zellen, welche in der Entwickelung zu Holzzellen begriffen sind. Ebenso sind sie auch seitlich von einander, und nach der Rinde zu von dieser durch dünnwandige saftführende Zellen getrennt. Die verschiedenen Bündel verlaufen aber nicht durchaus parallel, sondern berühren sich abwechselnd und entfernen sich von einander, so daß daraus eine Art maschiges Netzwerk entsteht. Von den benachbarten Zellen sind diejenigen der Cambialschicht am leichtesten zerreißbar; daher wird beim Lostrennen der Rinde vom Holze der Bast von diesem zugleich mit abgerissen. Die einzelnen Fasern (Zellen) in jedem Bastbündel sind in der Dicke bis auf mehr als das Dreifache von einander verschieden; ihr Durchmesser beträgt durchschnittlich etwa $^1/_{100}$ Par. Linie. Die Länge der Fasern ist sehr bedeutend im Verhältniß zum Durchmesser, so daß jede einzelne Zelle durch einen großen Theil des Stengels nach dessen Längsrichtung hindurchreicht. An den Enden sind sie zugespitzt, von da nach der Mitte zu findet aber nur ein allmäliges Anschwellen statt, weshalb eine Bastfaser auf dem größten Theil ihrer Länge keine konische, sondern eine cylindrische Form unter dem Mikroskope darbietet. Durch den Druck, den die benachbarten Bastzellen während ihres Wachsthums seitlich auf einander ausüben,

geht die ursprüngliche Abrundung der Oberfläche verloren, und es erscheinen daher die Umrisse auf dem Querschnitt nicht kreisförmig, sondern mehr polygonal. Auf dem Querschnitte erkennt man zugleich deutlicher als bei einer ihrer Länge nach mikroskopisch betrachteten Bastfaser die relativ stark verdickte Beschaffenheit der Wandungen und den auf diese Weise scharf hervortretenden Gegensatz zwischen dem Lumen der Zelle und ihrem Umfange: ersterer bietet im Querschnitte eine ellipsoidische, dem Umfange der Zelle ungefähr parallele Begrenzung dar. Die Wandungen lassen ähnlich wie bei den Holzzellen erkennen, daß ihre Verdickung nicht continuirlich, sondern durch periodische (schichtenweise) Ablagerung von Cellulosesubstanz auf der innern Fläche der Zellwand stattgefunden habe. Diese Schichten hängen jedoch unter einander so fest zusammen, daß sie in Bezug auf die Festigkeits-Verhältnisse der Flachsfaser als ein Continuum angesehen werden können, und mechanische Zerstörungen oder chemische Auflösung immer nach andern Richtungen stattfinden. Das mechanische Verhalten der Flachsfaser im Allgemeinen, besonders insofern davon die Eigenschaften des Flachses abhängig sind, welche bei seiner technischen Verarbeitung und praktischen Benutzung wesentlich in Betracht kommen, würde sich im Gegensatze zu den andern vegetabilischen Gewebsmaterialien und auch wo es sich um Vergleichung verschiedener Flachssorten handelt, von jenen Gestaltungs- und Dimensionsverhältnissen vollständig ableiten lassen, wenn nicht ein Moment dabei noch wesentlich mitbestimmend wäre, welches mehr den chemischen Charakter der Cellulose betrifft, der verschiedene Grad nämlich, in welchem die Cellulosesubstanz den erweichenden und auflösenden Einwirkungen von Säuren ꝛc. zu widerstehen fähig ist, und welchen man am besten an den ungleichen Concentrationen von Chlorzinklösung oder Schwefelsäurelösung erkennt, die zur Hervorrufung der Jodreaction erforderlich sind, nachdem alle fremdartige Substanz entfernt war. Es ist also recht wohl denkbar, daß bei gleichem Durchmesser und gleicher Dicke der Wandungen zweier Bastzellen ihre Festigkeit, Elasticität und Dauerhaftigkeit doch große Verschiedenheiten darbieten, und daß beim Flachse Boden, Düngung, Klima, Stärke der Aussaat, Grad der Reife, überhaupt die Culturbedingungen an der Hervorbringung eines bestimmten Grades jener chemischen Modificirung der Cellulose und des hiervon abhängigen technischen Werthes wesentlich betheiligt seien.

Im Anhange zur Cellulose wird noch von einem besondern an der Verdickung der Zellwände betheiligten Stoffe, dem Lignin, die Rede sein. Während die Menge desselben bei eigentlichen holzartigen Pflanzengebilden verhältnißmäßig sehr groß ist, zeichnet sich die Flachsfaser durch einen geringen Ligningehalt aus, und hierin mag zum nicht geringen Theile ihr physikalisches Verhalten und der darauf begründete technische Werth der von den Pflanzen gelieferten Gespinnstmaterialien überhaupt, im Gegensatze zu der eigentlichen Holzfaser, zu suchen sein.

Was die Cultur der Leinpflanze betrifft, so lassen sich die aus der landwirthschaftlichen Praxis darüber entnommenen Erfahrungen einigermaßen pflanzenphysiologisch und chemisch motiviren. Der chemischen Zu-

sammensetzung nach gehört der Flachs zu denjenigen Culturgewächsen, welche sich durch einen großen Gehalt an Stickstoff, Alkalien und Phosphorsäure, also gerade an solchen Stoffen auszeichnen, die dem Boden entzogen werden, und deren Menge im Boden vorzugsweise den Maßstab für dessen Fruchtbarkeit abgiebt. An mineralischen Bestandtheilen entzieht eine mittlere Flachsernte (3500 Kilogramm trockene ungeröstete Stengel) der Bodenfläche einer Hektare durch Samen, Stengel und Wurzeln mindestens 200 Kilogramm, wovon etwa 40 Kilogramm auf Phosphorsäure und 75 auf Kali zu rechnen sind. Der Stickstoffgehalt einer Ernte von der genannten Bodenfläche beträgt mindestens 50 Kilogramm. Stehen diese Zahlen auch denen mancher anderen, durch mindere Ansprüche an den Boden ausgezeichneten Culturgewächse nach, so ist der Flachs doch als eine in Bezug auf die Düngkraft des Bodens anspruchsvolle und dieselbe stark auszehrende Pflanze zu bezeichnen, da er seine Nahrungsstoffe in mehr präparirter, d. i. löslicher Form verlangt, und dem Boden Nichts zurückläßt. Sein geschlossener Stand, das Bedürfniß der Wurzeln, nach der Tiefe zu gehen, und die feine Beschaffenheit der von der Pfahlwurzel auslaufenden Saugwurzeln weisen darauf hin, daß der Boden von mürber, tiefgelockerter Beschaffenheit sein muß. Die zarte saftige Beschaffenheit der Stengel- und Blattorgane deutet auf reichliche Verdunstung und dem entsprechend auf das Bedürfniß der Pflanze nach mehr feuchter als trockener Lage des Bodens. Stengel von größerer Länge und geringer Verästelung sind zur Erzielung eines guten Gespinnst-Flachses nothwendig, und darum ist ein entsprechend und gleichmäßig dichter Stand der Pflanzen unerläßliche Bedingung der Erzielung eines Flachses von guter Qualität.

Die Darstellung der Flachsfaser aus der reifen Leinpflanze beruht auf der Anwendung mechanischer und chemischer Mittel, bei welchen es sich eben nur um die Isolirung der Bastzellen von den übrigen Theilen der Pflanze handelt, ohne daß dieselben dabei selbst eine mechanische oder chemische Veränderung erleiden dürfen. Der chemische Theil jener Einwirkungen erinnert an die Wirkungen des oben beschriebenen Macerationsverfahrens, nämlich der Behandlung von Pflanzentheilen mit oxydirenden Mitteln, besonders mit einem Gemische von Salpetersäure und chlorsaurem Kalium, um die Zellen von einander zu trennen. Die Aufgabe, durch künstliche chemische Mittel die Isolirung des Bastes wohlfeil, rasch und ohne Beeinträchtigung der Güte des Flaches zu bewerkstelligen, ist zwar noch nicht befriedigend gelöst worden, darf aber nach den bisherigen Erfahrungen als in sichere Aussicht gestellt angesehen werden. Der durch Luft und Wasser vermittelte Verwesungs- resp. Fäulnißproceß, welcher von den ältesten Zeiten her und noch jetzt fast ausschließlich zur Macerirung der Flachsstengel in Anwendung kommt, heißt das Rösten oder Rotten. Man unterscheidet die Thauröste und die Wasserröste. Jene besteht darin, daß man die durch Riffeln von den Samenkapseln befreiten Flachsstengel auf kurzem Rasen oder auf einem Stoppelfelde dünn ausbreitet, und ohne weiteres Zuthun, außer öfterem Umwenden, so lange liegen läßt, bis durch die Atmosphärilien der be-

abſichtigte Zerſetzungsgrad erreicht iſt, bis alſo die parenchymatiſchen Zellenmaſſen, von welchen die Baſtbündel eingeſchloſſen waren, zerſtört oder wenigſtens aufgelockert ſind, und der zwiſchen Rinde und Mark liegende holzige Theil des Stengels hinreichend mürbe geworden iſt, um ſich leicht in kleine Stücken zerbrechen zu laſſen. Je nach dem günſtigen Zuſammenwirken von Feuchtigkeit und Wärme iſt dieſer Zeitpunkt früher oder ſpäter erreicht. Als ein günſtiges Verhältniß iſt es anzuſehen, wenn das Röſten in 14 Tagen beendet iſt; bei trockener Witterung und thauarmen Nächten kann die vierfache Zeitdauer nöthig ſein. — Bei der Waſſerröſte kommen die Flachsſtengel ganz unter Waſſer zu liegen. Die Art, wie dies bewerkſtelligt wird, iſt höchſt verſchieden. Im Allgemeinen kann man annehmen, daß geſchloſſene Baſſins von nicht zu großen Dimenſionen und mäßiger Bewegung des Waſſers in denſelben die beſſere Leitung und Ueberwachung des Proceſſes geſtatten. Das Größenverhältniß betreffend, wird der zehnfache kubiſche Inhalt des Baſſins gegen die einmal zu röſtende Flachsmaſſe empfohlen, ohne daß man ſich jedoch ſtreng an dieſe Norm bindet. Selbſt fließendes Waſſer mit geeigneten Vorrichtungen wird häufig mit beſtem Erfolge angewandt, es iſt aber dann eine Ausbuchtung oder ſonſtige dem lebhaften Strömen des Waſſers nicht ausgeſetzte Stelle zu wählen. Gleichmäßige mittlere Wärme des Waſſers unterſtützt das gute Gelingen des Proceſſes weſentlich, und ſind überhaupt alle Bedingungen in Betracht zu ziehen, welche den regelmäßigen Verlauf eines Fermentationsproceſſes normiren. Die Qualität des zum Röſten geeigneten Waſſers iſt gewiß nicht bedeutungslos, und mit Recht zieht man wohl im Allgemeinen ein weiches Waſſer vor; es iſt daſſelbe aber keine weſentliche Bedingung, vielmehr auch härteres Waſſer, und ſelbſt ſolches, welches nicht ganz frei von Eiſen iſt, anwendbar, ſofern nur keine Subſtanzen ſich darin befinden, welche den Fermentationsproceß direct alteriren, namentlich Veranlaſſung zur Entwickelung gewiſſer das ſogenannte Stockigwerden der Flachsfaſern bedingenden mikroſkopiſchen Pilzorganismen unterſtützen. Die Beobachtungen Mitſcherlich's über Kartoffelfäulniß machen es außerdem wahrſcheinlich, daß unter den die Trennung der Zellen von einander durch Fermentation begleitenden Umſtänden auch die Celluloſe ſehr bald nachtheilig afficirt werden kann. Obgleich dieſe Verhältniſſe bis jetzt noch viel zu wenig erforſcht ſind, als daß man aus denſelben ſichere Normen für die Flachsröſte entnehmen, wenigſtens die Feinde des guten Gelingens richtig beurtheilen könnte, ſo weiſen ſie doch wenigſtens darauf hin, daß ſolche fehlerhafte Zerſetzungsvorgänge ſich dem normalen Verlaufe leicht beigeſellen oder ihn verdrängen, gleichwie bei der alkoholiſchen Gährung aus dem alkoholerzeugenden Material ſtatt des Alkohols Milchſäure, Butterſäure oder Eſſigſäure entſtehen können. Von der bei der Waſſerröſte ſtattfindenden Zerſetzung der dabei concurrirenden organiſchen Subſtanzen des Leinſtengels kennt man kaum mehr als die oberflächlichſt wahrzunehmenden äußeren Erſcheinungen: nachdem das mit den löslichen Beſtandtheilen der Flachszellen beladene Waſſer zuerſt einen Säuerungsproceß durchgemacht hat, ſchlägt dieſer alsbald in eine mit Ammoniak-

entwickelung verbundene Fäulniß um, welche sich zugleich durch übelriechende Produkte markirt. Der englische Chemiker Kane verglich die elementare Zusammensetzung des ursprünglichen Flachsstengels mit dem daraus abgeschiedenen holzigen Theile und den in das Röstwasser übergegangenen festen Stoffen. Während der ursprüngliche Flachsstengel in 100 Theilen enthielt: 38,72 Kohlenstoff, 7,33 Wasserstoff, 48,39 Sauerstoff, 0,56 Stickstoff, 5,00 Asche, war die Zusammensetzung des holzigen Theiles 50,34 Kohlenstoff, 7,33 Wasserstoff, 40,52 Sauerstoff, 0,24 Stickstoff, 1,57 Asche, und die in das Röstwasser übergegangene feste Substanz bestand aus 30,69 Kohlenstoff, 4,24 Wasserstoff, 20,82 Sauerstoff, 2,24 Stickstoff, 42,01 Asche. Die Zusammensetzung des Röstwasserextractes läßt dieses reich an Stickstoff und unorganischen Substanzen erscheinen, woraus sich auch die düngende Kraft desselben erklärt, und die Mahnung entnommen wird, letztere nicht nutzlos bleiben zu lassen. — Die Unsicherheit des guten und schnellen Gelingens, welche bei dem gewöhnlichen Röstverfahren daraus hauptsächlich erwächst, daß man die äußeren Bedingungen, namentlich das Wasser und dessen Wärme, nehmen muß, wie die Natur sie darbietet, hat zu den künstlichen Röstmethoden geführt, unter welchen besonders die nordamerikanische von Schenk Erwähnung verdient. Es dienen dazu hölzerne Kufen von 4 Fuß Tiefe, 6 bis 12 Fuß Breite und beliebiger Länge. In geringer Entfernung vom eigentlichen Boden ist ein durchlöcherter zweiter Boden eingelegt, auf welchen der Flachs fest zu liegen kommt. Nachdem das Gefäß sodann mit Wasser gefüllt ist, läßt man in dieses von einem am Boden liegenden Schlangenrohre aus heiße Wasserdämpfe einströmen, und erwärmt es so auf 30—32° C. Diese Temperatur wird erhalten, bis nach etwa 20 Stunden die Gährung eingetreten ist, und die fernere Erwärmung dadurch schon gesichert bleibt. Der Gährungsproceß setzt sich 50 bis 60 Stunden fort, und der Proceß ist damit beendet, so daß man das Wasser ablassen und den Flachs zum Trocknen herausnehmen kann. Diese sogenannte Warmwasserröste erfreut sich bereits einer großen Verbreitung.

Die weiteren Proceduren, welche mit dem gerösteten Flachse vorgenommen werden, bewirken hauptsächlich die mechanische Trennung des holzigen Theiles von dem Baste. Dies geschieht durch das Dörren, Brechen und Schwingen, an welche Proceduren sich noch das zugleich die feinere Zertheilung und Schlichtung der Bastfasern bezweckende Hecheln anschließt. Durch das Dörren, d. h. das bei höherer Temperatur bewirkte Trocknen werden die holzigen Theile hinreichend spröde gemacht, um leicht in kleine Stücke zerbrochen werden zu können, während die Bastfasern geschmeidig bleiben, also ohne zu knicken gedrückt und gebogen werden können, wenn sie keine zu hohe Temperatur (über 50° C.) und zu scharfe Ausdörrung erfahren hatten. Das Dörren und die darauf folgenden mechanischen Arbeiten werden unzweifelhaft ebenso wie das Rösten, bald in das Bereich streng rationeller Behandlung gezogen werden, und somit die althergebrachten unvollkommenen Hantirungen immer mehr verschwinden. Um so sicherer steht dies in Aussicht, wenn man erst dahin gelangt sein

wird, die Zubereitung des Flachses zu einer besonderen, von der Cultur der Leinpflanze getrennten technischen Thätigkeit zu machen.

Die Ausbeute aus 100 Theilen abgetrockneter geriffelter Leinstengel an Flachs kann zu 8,5 bis 10, an Werg zu 5—9 Gewichtstheilen gerechnet werden; der Verlust vertheilt sich aufs Rösten und Dörren mit 30 bis 37, aufs Brechen, Schwingen und Hecheln mit 45 bis 55 Proc.

§. 144. Von den übrigen Gewebsmaterialien vegetabilischen Ursprungs mögen noch Hanf und Baumwolle kurz besprochen werden. Der Hanf (Cannabis sativa — von den mehreren cultivirten Cannabis-Arten ist dies die am häufigsten angebaute) wächst mit getrennten Geschlechtern. Die männliche Pflanze, Femel oder Fimmel genannt, wächst höher als die weibliche, zeichnet sich zugleich aus durch kleinere Blätter und geringere Verästelung und liefert ein feineres Gespinnst. Da er nach dem Stäuben, d. i. nach vollendeter Pollenreife, abzusterben anfängt, während die weiblichen Pflanzen noch fort vegetiren, um den Samen zur Reife zu bringen, so würde die Ernte von beiderlei Geschlechtern in verschiedene Zeiten fallen, wenn man zugleich auf Samengewinn bedacht sein wollte. Der männliche Hanf reift schon Anfangs August, also zu einer Zeit anderweitiger dringender Erntegeschäfte, worin neben den hohen Ansprüchen, welche der Hanf an die Bodenkraft macht, ein Hauptgrund seines minder häufigen Anbaues zu suchen ist. Die Art der Ernte und der weiteren Zubereitung ist derjenigen des Flachses sehr ähnlich. Auch hat sich bei den von Kane und andern Chemikern über die Hanfcultur angestellten Untersuchungen Aehnliches wie vom Flachse herausgestellt.

Die Baumwolle ist ihren anatomischen Verhältnissen nach ein Oberhaut-Haar-Gebilde, nämlich auf den von einer (bei der Reife aufspringenden, etwa wallnußgroßen) Fruchtkapsel eingeschlossenen Samen verschiedener Arten und Abarten der Pflanzengattung Gossypium. Die Baumwollenpflanzen gedeihen nur in südlichen Ländern, lassen sich aber dort leicht cultiviren und liefern große Erträge (1000—2000 Pfd. auf der Hektare). — Als Haargebilde zeichnet sich die Baumwollenfaser vor allen Arten von Bastzellen aus durch eine allerdings nur äußerst feine Schicht eines von der Cellulose wesentlich verschiedenen Stoffes, der Cuticula, womit sie überkleidet ist, und welche für gewisse technische Processe, namentlich die Färberei, nicht ohne Wichtigkeit ist. Unter dem Mikroskope zeigt sich die Baumwollenfaser als eine langgestreckte, nach dem einen Ende hin sich verjüngende dünnwandige Zelle, deren Querdurchmesser demjenigen der Leinenfaser ungefähr gleich ist, welche aber, obschon sie im safterfüllten Zustande vollkommen cylindrisch war, wegen der Dünnwandigkeit und in Folge des Zusammentrocknens bandförmig und etwas gewunden erscheint. Aus diesen Form- und Structurverhältnissen läßt sich Alles ableiten, wodurch die Baumwolle vom Flachse in technischer Beziehung sowohl zu ihrem Nachtheile wie zu ihrem Vortheile verschieden ist. Die Dünnwandigkeit bedingt einen höheren Grad an Geschmeidigkeit, aber zugleich geringere Haltbarkeit und überhaupt geringeren Widerstand gegen mechanisch abnutzende und chemische Ein-

wirkungen. Die Bandform und Drehung der Fasern beeinträchtigt das ebene und glatte Ansehen, wodurch sich Leinen-Fäden und -Gewebe von baumwollenen auszeichnen, unterstützt aber in ausgezeichneter Weise die Verarbeitung zu mannigfaltigen und feinen Gespinnsten, besonders durch die für die Baumwollen-Industrie so höchst bedeutungsvoll gewordenen Maschinen.

Unter den Hülfsmitteln der sicheren Unterscheidung von Baumwolle und Leinen verdient das Mikroskop eben wegen der so sehr charakteristischen Formverhältnisse der beiderlei Fasern unbedingt den Vorzug, und ist dagegen jedes andere der vielen empfohlenen Mittel entweder unbequemer zu handhaben, oder so unzuverlässig, daß bei der allgemeinen Verbreitung, deren sich gute Mikroskope gegenwärtig zu erfreuen haben, man in zweifelhaften Fällen auf ihre Entscheidung immer recurriren sollte.

Anhang zur Cellulose.

Das Lignin, die Cuticula und verwandte Stoffe.

§. 145. An der Bildung der Zellmembranen in der Pflanze betheiligen sich noch verschiedene andere organische Stoffe, welche von der Cellulose verschieden sind, und ihr in chemischer Beziehung entweder nahe stehen, wie die Zellmembransubstanz vieler Pilzorganismen, oder hierin sich mehr oder weniger von ihr entfernen. Unsere Kenntniß der chemischen Verhältnisse dieser Stoffe ist im Allgemeinen nur gering, jedenfalls aber stehen sie in einem sehr nahen Zusammenhang zur Cellulose, sind vielleicht theilweise als Umwandlungsprodukte derselben anzusehen.

Lignin nennen wir den für alle eigentlich holzigen Zellen charakteristischen Stoff, welcher durch sein reichliches Vorhandensein im Holze der Bäume die hauptsächlichste Ursache der physikalischen und chemischen Verschiedenheit des Holzes von einer reinen Cellulosemasse ist. Noch reichlicher als im Holze findet sich das Lignin in den harten Schalen der Steinfrüchte; es ist aber auch in vielen anderen Pflanzentheilen enthalten, und vielleicht ganz allgemein in den Pflanzen verbreitet. Gleichwie dem Holze mehrjähriger Gewächse in anatomischer und physiologischer Beziehung der zwischen Rinde und Mark befindliche Theil des Stengels einjähriger Pflanzen entspricht, so sind die holzartigen Zellen dieser einjährigen Pflanzen auch durch Ligningehalt ausgezeichnet; Lignin gehört also zu den Bestandtheilen des Heues und Strohes. Die sehr verbreitete unrichtige Vorstellung über die Art der Ablagerung des Lignins an der innern Zellwand, wonach nämlich die Verdickungsschichten holziger Zellen überhaupt aus Lignin bestehen sollten, ist der Grund, warum das Lignin häufig incrustirende Substanz heißt. Es ist aber Lignin keineswegs der einzige die Incrustation oder Verdickung der Zellwände bewirkende Stoff, sondern für diese Verrichtung nur ein Begleiter der Cellulose, letztere gewissermaßen nur imprägnirend. Man kann aus einer verdickten

Zellwand das Lignin gänzlich entfernen, ohne daß die Zellwand in ihrem Querdurchmesser verdünnt wird, oder die einzelnen durch das Mikroskop unterscheidbaren Ablagerungsschichten verschwinden. Auch giebt es stark verdichtete Zellwände, in welchen der ursprüngliche Ligningehalt verschwindend klein ist gegen die Cellulosemasse, woraus sie bestehen. Das beste Beispiel hiervon bietet die Bastfaser des Flachses dar, welche, nachdem sie möglichst gereinigt ist, ihrer chemischen Beschaffenheit nach als fast reine Cellulose gelten kann, wenn auch die Zellwände bis nahe zum Verschwinden des Lumens der Zelle verdickt sind. — Die Darstellung des reinen Lignins ist bis jetzt nicht gelungen, da wir kein Auflösungsmittel für dasselbe kennen, von welchem es nicht zugleich chemisch afficirt wird, und umgekehrt auch die Cellulose und die übrigen Begleiter des Lignins nicht aufgelöst oder zerstört werden können, ohne daß dieses zugleich mit zerstört würde. Wohl aber läßt sich der Gehalt eines Pflanzentheils an Lignin annähernd bestimmen, wenn in demselben außer Lignin und Cellulose keine anderen in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslichen Stoffe enthalten, oder dieselben vorher entfernt sind. Das Lignin wird nämlich durch einige auf nassem Wege wirkende Oxydationsmittel, denen die Cellulose widersteht, theils aufgelöst, theils in Produkte umgewandelt, welche durch Weingeist oder verdünnte wässerige Alkalien vollständig ausgezogen werden können. Zu diesen Oxydationsmitteln gehört das als Macerationsmittel für Pflanzenzellen schon mehrfach erwähnte Gemisch von chlorsaurem Kalium und Salpetersäure. Dasselbe darf aber, wenn es nicht zugleich die Cellulose angreifen soll, nicht zu lange und nur bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, auch darf die Salpetersäure nicht stärker als von 1,16 spec. Gew. sein. Geraspeltes Holz, zerkleinerte Wallnußschalen und dergl. sind nach etwa vierzehntägiger Einwirkung dieses Gemisches so vollständig von dem Lignin befreit, daß der Rückstand, mit sehr verdünntem Ammoniak digerirt und dann mit Wasser gehörig ausgewaschen, aus reiner Cellulose besteht. — Auf diese Weise und durch vergleichende Elementaranalyse der macerirten Zellen gegen die nur durch Auflösung gereinigte Pflanzensubstanz hat Schulze den Ligningehalt einer Anzahl Hölzer und anderer Pflanzen festgestellt, und zugleich die wahrscheinliche elementare Zusammensetzung des Lignins aufgefunden. Es betrug der Ligningehalt in 100 Theilen der bei 120° getrockneten Substanz:

Holz der Hainbuche .	51,590
Eichenholz	54,125
Erlenholz	52,030
Akazienholz	47,064
Kiefernholz	41,999
Ungebleichter Flachs .	17,084
Roggenstroh . . .	46,254
Wallnußschalen . . .	65,928

Es scheint daher, was die Hölzer betrifft, der Ligningehalt einigermaßen mit der Härte derselben zu steigen und zu fallen.

Aus dem durchschnittlichen Ligningehalte der Hölzer von 50 Proc.,

und mit Zugrundelegung der Elementaranalysen des ganzen Holzes und der Cellulose, berechnet sich als procentische Zusammensetzung des Lignins: 55,556 Kohlenstoff, 5,827 Wasserstoff und 38,617 Sauerstoff. Diesen Zahlen entspricht am nächsten die Formel $C_{19} H_{24} O_{10}$, denn dieselbe verlangt: 55,339 Kohlenstoff, 5,823 Wasserstoff und 38,838 Sauerstoff. Von den Wallnußschalen ausgehend, welche in 100 Theilen aus 52,15 Kohlenstoff, 5,98 Wasserstoff und 41,87 Sauerstoff bestehen, und in welchen $^2/_3$ ihres Gewichtes als Lignin angenommen werden, berechnet sich für das Lignin die Zusammensetzung: 56,000 Kohlenstoff, 5,800 Wasserstoff und 38,200 Sauerstoff, welche Zahlen gleichfalls der angegebenen Formel nicht widersprechen. Man hat jedoch, aus hier nicht näher zu erörternden Gründen, dem Lignin neuerdings die Formel $C_{18} H_{24} O_{10}$ gegeben.

In Wasser, Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen, verdünnten Säuren und Alkalien ist das Lignin gleich der Cellulose unlöslich. Außer diesen negativen Eigenschaften wissen wir aber kaum Etwas über sein physikalisches Verhalten auszusagen. Chemisch unterscheidet es sich von der Cellulose nicht nur in der Zusammensetzung, sondern auch in anderen Beziehungen: so namentlich durch die Leichtigkeit, womit es durch oxydirende Agentien, durch Chlor, theilweise auch durch heiße alkalische Laugen und durch den Verwesungsproceß angegriffen wird. Während die Cellulose durch concentrirte Schwefelsäure ohne Entstehung dunkelgefärbter Produkte in lösliche Verbindungen umgewandelt wird, wird Lignin bei gleicher Behandlung geschwärzt und in kohlig aussehende Produkte zersetzt. Hieraus erklärt sich die schwarze Färbung des Holzes durch Einwirkung von Schwefelsäure. Durch Jod, desgleichen durch Chlorzink-Jodkalium-Jodlösung wird Lignin nicht blau, sondern nur schmutzig braun gefärbt, daher verhindert auch in dem Holze das Lignin die Cellulose-Reaction nach Maßgabe der Menge, in der es vorhanden ist und die Cellulose dadurch, daß es dieselbe mehr oder weniger imprägnirt, vor dem Angriffe des Reagens schützt.

Fassen wir die Beziehungen zusammen, durch welche uns das Lignin interessant erscheint, so ist es zunächst seine Bedeutung für den Pflanzenorganismus als ein häufig vorkommender und daher an der gesammten Stoffmetamorphose in der lebenden Pflanze wesentlich betheiligter Stoff, welcher nicht nur auf holzige Pflanzentheile beschränkt ist, sondern vielleicht allen Pflanzenorganen als Intercellularsubstanz und als ein alle Zellmembranen imprägnirender, daher zugleich den Verkehr flüssiger Stoffe benachbarter Zellen modificirender Körper wirksam ist, welcher ferner da, wo seine Menge größer wird, an der festen holzigen Beschaffenheit der betreffenden Organe großen Antheil hat. — Ferner haben wir das Lignin (oder die Ligninsubstanz, da es noch nicht ausgemacht ist, ob wir es hier mit einer reinen Verbindung zu thun haben) zu berücksichtigen als Bestandtheil des Futters pflanzenfressender Thiere und dasselbe bei allen auf Verdaulichkeit der Futtermittel bezüglichen Fragen mit in Betracht zu ziehen, werden daher auch die nackte Bezeichnung Pflanzenfaser oder Rohfaser für den in Lösungsmitteln unlöslichen und danach fälschlich für

unbedingt unverdaulich gehaltenen Theil eines untersuchten Futters nicht für befriedigend halten dürfen, namentlich mit Rücksicht auf den nicht unwahrscheinlichen Umstand, daß bei jüngeren Pflanzentheilen ein den gewöhnlichen Lösungsmitteln widerstehender, aber für einzelne Thiere verdaulicher Stoff enthalten sein könne, welcher den Uebergang zum eigentlichen Lignin bildet. In technischer Beziehung verdient das Lignin schon als Bestandtheil des Holzes Beachtung, dessen Festigkeit und Brennwerth dadurch erhöht wird. Für die Papierfabrikation ist das Lignin umgekehrt von störender Bedeutung, sodaß wir vielleicht geradezu einen Pflanzenstoff für um so geeigneter zur Papierfabrikation halten dürfen, je weniger Lignin er enthält und durch Beseitigung des Lignins Materialien, welche an und für sich zu demselben Zwecke unbrauchbar sind, eine bessere Qualification erlangen. Endlich dürfen wir auch bei allen Untersuchungen über die Verwesung, Vermoderung und Humificirung von Pflanzentheilen den Antheil, den dabei das Lignin, als ein der chemischen Zersetzung weit mehr wie die Cellulose zugänglicher Stoff nimmt, nicht übersehen. Daß da, wo zerstörende Pilzvegetation (Verstockung, Holzschwamm, Trockenmoder ꝛc.) ausgeschlossen sind oder wenigstens bei der Verwesung der Pflanzenfaser nur untergeordneten Antheil nehmen, die Cellulose alle andern Pflanzenstoffe überdauern könne, sehen wir u. A. an der Braunkohle, aus welcher durch vorsichtige Anwendung des Macerationsgemisches von chlorsaurem Kalium und Salpetersäure völlig reine und in der ursprünglichen organischen Structur unveränderte Cellulose isolirt werden kann.

§. 146. Die Cuticula. Bei allen Blatt- und Stengelgebilden der Pflanzen ist die Oberfläche bedeckt von einer mit den eigentlichen Oberhautzellen innigst verwachsenen Schicht, welche man Cuticula oder, sofern dieselbe besondere übereinanderliegende Zellenreihen bildet, Kork nennt. Der dieser Schicht eigenthümliche Stoff heißt Cuticularsubstanz oder Korkstoff. Zuweilen ist die Cuticula so dünn, daß sie nur durch sorgfältigste Beobachtung erkannt werden kann, z. B. in den jungen Blättern der noch nicht entfalteten Knospen, während sie in anderen Fällen und zwar gar nicht selten eine derbe, fest zusammenhängende Membran bildet. Die Untersuchungen über die anatomischen Verhältnisse der Oberhaut sind in Bezug auf die Cuticula noch nicht zu einem wünschenswerthen Abschluß gelangt und noch weniger die Art und Weise der Entwickelung der Cuticula aus den von ihr bedeckten Oberhautstellen aufgeklärt, namentlich ob die Cuticula ein einseitig, d. h. nur nach außen abgelagertes Secret der äußersten Zellschicht sei, oder eine Schicht selbstständiger, seitlich dicht verwachsener, platt gedrückter Zellen, deren Lumen später verschwunden ist. Wenn wir als das eigentlich Lebendige und Formbestimmende in der Zelle das Protoplasma (Primordialschlauch) und die Cellulose-Membran der gewöhnlichen Zellen als ein Erzeugniß und Aussonderungsprodukt des Protoplasmas ansehen, so läßt sich recht gut denken, daß von derselben Zelle zugleich Cellulose und Cuticularsubstanz ausgesondert werde, letztere an der zu ihrer Entwickelung günstigsten Stelle, d. h. nach außen, wo die Luft unmittelbar einwirkt. Dieser Auf-

fassung widerspricht auch nicht die andere Annahme, daß in vielen Fällen die Ueberkleidung der Oberhautzellen mit Cuticularsubstanz allseitig geschehe, ja daß sogar eine größere Reihe solcher Zellen übereinander sich entwickeln, wie es eben bei der Korkbildung der Fall ist. Während wir an den Blättern in der Regel nur eine einfache Cuticularschicht antreffen, sind die Stengelgebilde und die diesen gleichwerthigen Pflanzenorgane, z. B. die unterirdischen Stolonen, durch eigentliche Korkschichten bedeckt, welche, so dünn sie auch erscheinen mögen, immer aus mehreren cuticulahaltigen Zellenlagen bestehen. Bei perennirenden Gewächsen setzt sich mit der wiederholten Entwickelung neuer Rinden- und Holzschichten auch die Ausbildung neuer Korkzellschichten fort, welche an die früheren sich anlegen. Bersten bei den Bäumen die älteren äußersten Korkschichten auseinander und zeigen sie Neigung zum Abblättern, so nennen wir sie **Borke**, während an anderen Bäumen diese Rindenbedeckung theils sehr entwickelt ist, theils sich durch gleichartiges weiches Gefüge und durch dauerhaften Zusammenhang der periodisch gebildeten Schichten untereinander auszeichnet; dies ist besonders bei der in Südeuropa wachsenden Korkeiche (Quercus suberosa) der Fall, welche uns den gewöhnlichen Kork liefert, in geringerem Grade bei unserer einheimischen Korkulme (Ulmus suberosa). Der ungleiche Grad der Wucherung des Korkes und seiner Continuität an der Oberfläche des Stammes verschiedener Bäume, besonders auch das ungleiche Verhalten, welches er darbietet in Bezug auf dauernden Zusammenhang mit der Rinde oder fortgesetzte Ablösung von derselben, ist sehr bezeichnend für den physiognomischen Charakter der verschiedenen Bäume. Ein sehr instructives Beispiel von der Entwickelung des Korkes an der Oberfläche einjähriger und noch dazu unterirdischer Stengelgebilde bietet die Schale der Kartoffeln dar. Dieselbe besteht aus einer größeren Zahl übereinander liegender Schichten von Zellen, welche in ihrem mikroskopischen Structurverhalten den Zellen des gewöhnlichen Korkes höchst ähnlich sind. Wegen der Leichtigkeit, womit sich die Schale von einer gekochten Kartoffel trennen läßt, und weil sie frei ist von anderen Zellgewebselementen und sonstigen fremden Beimengungen, eignet sie sich besonders gut zu Untersuchungen über die chemische Natur des Korkes. Es gehören freilich die Schalen einer verhältnißmäßig großen Masse Kartoffeln dazu, um hinreichendes Material zu liefern, da die Schale einen relativ nur sehr kleinen Theil von dem Gewichte der Kartoffel (etwa $^1/_{10}$ Procent) ausmacht. Durch verschiedene äußere Veranlassungen, z. B. durch Mergelung gewisser Bodenarten, durch Düngung mit Torfasche, Lohgerbereiabfällen u. dgl. kann eine eigenthümliche krankhafte Wucherung der Korkzellen an der Kartoffel herbeigeführt werden. Es ist dies der sogenannte **Kartoffelschorf**. Die Kartoffeln werden von demselben zuweilen in einem solchen Grade afficirt, daß ein großer Theil ihrer Substanz sich in Borke umwandelt und der Ernteertrag sowohl wie die Qualität bedeutend beeinträchtigt wird. Den chemischen Grund der Disposition zu dieser Krankheit hat man bisher nicht ermitteln können.

Von den uns bekannten physikalischen Eigenschaften der Cuticula ist

ihre Impermeabilität für Wasser eine der wichtigsten. Ebenso ist sie auch für Luft undurchdringlich. Da an den Blättern die Continuität der Cuticula nur an den Spaltöffnungen unterbrochen ist, so kann auch nur durch diese die physikalische und chemische Wechselwirkung zwischen dem Blatte und der äußeren Luft stattfinden. Das Innere der Blätter ist vor der Einwirkung von Luft und Wasser um so vollständiger durch die Cuticula geschützt, je vollständiger diese entwickelt ist. Da nun Luft und Licht der Entwickelung der Cuticula besonders förderlich sind, so erklärt sich daraus der Unterschied von Pflanzen, welche im Freien gewachsen sind, gegen die, welche in abgeschlossenen Räumen und unter beschränkter Lufteinwirkung ihre Blätter entfaltet haben: jene erscheinen in jeder Beziehung als dauerhafter und als widerstandsfähiger gegen nachtheilige äußere Einflüsse. In gleicher Weise wie die Cuticula ist auch der Kork ein Schutzmittel gegen Hindurchdringen von Luft und Feuchtigkeit. Dies bewährt sich am besten an der Benutzung desselben zum Verschlusse von Flaschen, und wenn wir dieselbe Funktion an der lebenden Pflanze beobachten wollen, so dürfen wir nur eine unverletzte Kartoffel an einem warmen und trockenen Orte aufbewahren, um uns durch wiederholte Abwägung zu überzeugen, daß sie so lange fast kein Wasser abdunstet, als die Schale unverletzt ist und die Augenkeime unentwickelt geblieben sind.

Sowohl in der elementaren Zusammensetzung wie in den chemischen Reactionen ist die Cuticularsubstanz von der Cellulose sehr verschieden. Nach Mitscherlich's Untersuchung enthält sie in 100 Theilen 63 bis 65 Kohlenstoff, 7 bis 8 Wasserstoff, 1 bis 3 Stickstoff, das Uebrige ist Sauerstoff. Ob der Stickstoffgehalt der Substanz selbst eigenthümlich ist, oder ob er von anderen, mit dem Korke innigst verbundenen und durch Lösungsmittel nicht davon zu trennenden Stoffen herrührt, bleibt vorläufig unentschieden. Ueberhaupt ist es sehr schwer, Kork oder Cuticula in einem für die Untersuchung ihrer chemischen Eigenschaften genügend reinen Zustande darzustellen. Sie sind stets von wachsartigen Substanzen begleitet, welche durch wiederholtes Auskochen der fein zerkleinerten Cuticula mittelst Alkohol und Aether extrahirt werden können. Diese wachsartigen Stoffe werden von der Pflanzenoberhaut häufig so reichlich ausgeschwitzt, daß sie sich davon absammeln lassen. An vielen Blättern und Früchten erscheinen sie als feiner hautartiger Ueberzug. Sie tragen unstreitig dazu bei, die Cuticula in ihrer schützenden Einwirkung auf die von ihr bedeckten Pflanzenorgane zu unterstützen. In den Korkzellen ist außerdem die Cuticularsubstanz mit Cellulose-Membran innigst verwebt.

Von heißen Lösungen concentrirter Alkalien wird Cuticula ziemlich leicht gelöst und selbst schon von minder concentrirten Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur, wenn die Substanz vorher der Einwirkung von Salpetersäure ausgesetzt war. Die Leichtigkeit, womit Kork von Salpetersäure zerstört wird, beruht darauf, daß Cuticula der Oxydation auf nassem Wege sehr zugänglich ist. Zu den Endgliedern der längere Zeit fortgesetzten und durch Wärme unterstützten Einwirkung der Salpetersäure auf Kork gehören Bernsteinsäure und Korksäure. Schwefelsäure wirkt

viel schwächer auf Cuticula als auf Cellulose; es bedarf längerer Berührung mit concentrirter Schwefelsäure, damit Cuticularsubstanz afficirt werde. Ebenso widersteht sie concentrirter Chlorzinklösung und von dem Cellulose-Reagens wird sie nicht blau, sondern gelbbraun gefärbt.

§. 147. Zu den an die Cellulose sich anreihenden Stoffen gehören ferner die Zellmembransubstanzen vieler niederer Pflanzen, namentlich unter den Pilzen und Algen. Auch bei diesen kommt häufig Cellulose vor, und es läßt sich sogar annehmen, daß die Zellwand der grün gefärbten Algen in der Regel aus Cellulose bestehe; bei den Pilzen aber und ungefärbten Algen ist es ein anderer Stoff und nur ausnahmsweise Cellulose vorhanden. Die den Hefepilz umschließende Membran hat dieselbe elementare Zusammensetzung wie Cellulose, unterscheidet sich von dieser aber durch ihr Reactionsverhalten, indem sie von Jod im Zusammenwirken mit Schwefelsäure oder mit Chlorzink nicht blau, sondern bräunlich gefärbt wird. Bei vielen Pilzen wird die Zellwand durch Lösungsmittel, welchen Cellulose und Cuticula widerstehen, stark afficirt; bei anderen dagegen, z. B. den Rostpilzen, zeichnet sie sich durch eine ähnliche größere Beständigkeit aus, wie die Pollen- und Sporen-Membran, welche wegen dieser Schwerzersetzbarkeit in den Steinkohlen so leicht nachgewiesen werden kann.

Die Stärke, $C_6 H_{10} O_5$.

(Stärkemehl, Amylum, Amidon, Satzmehl, Kraftmehl.)

§. 148. Das Getreide, die Hülsenfrüchte, die Kartoffeln, überhaupt alle durch mehlige Beschaffenheit ausgezeichnete Pflanzentheile verdanken diese Beschaffenheit einem größeren Gehalte an Stärke, welche darin abgelagert ist. Das Vorkommen der Stärke in den Pflanzen ist ein allgemeines und weit verbreitetes, und kaum möchte wohl irgend ein (vollkommenes) Gewächs existiren, worin man nicht wenigstens Spuren derselben auffinden sollte; ebenso ist ihr Vorkommen auch nicht auf einzelne Pflanzenorgane beschränkt: bald sind es Samen, bald verdickte Blätter (Zwiebeln), bald fleischige Wurzeln, Rhizome, Knollen, bald markige Stengel, ja selbst Splint und innere Rinde, welche als Behälter größerer oder kleinerer Mengen von Stärke dienen. Gehen wir die verschiedenen vegetabilischen Erzeugnisse aller Klimate durch, welche als Material zu menschlicher Nahrung einen besonderen Vorrang einnehmen, so erkennen wir sogleich, daß sie durch reichen Stärkegehalt ausgezeichnet sind und auf denselben läßt sich immer ein vorzüglicher Theil ihrer Nährkraft zurückführen. Alle reicheren Ansammlungen von Stärke in den Pflanzen haben die Bedeutung eines aufgespeicherten Nahrungsvorrathes, auf dessen Kosten neue Stoff- und Organ-Entwickelungen stattfinden sollen, ohne daß von außen aufgenommenes unorganisches Nahrungs-Material assimilirt zu werden braucht und kann; nicht mit Unrecht wird die Stärke daher, ebenso wie die ihr ähnlich funktionirenden Stoffe, als Reservestoff

bezeichnet. Wenn ein Samenkorn keimt, so bedarf es zur Entwickelung der jungen Blatt- und Wurzel-Organe solcher Stoffe, welche den neuen Organbestandtheilen so ähnlich sind, daß zu dieser Umgestaltung geringe chemische Actionen schon ausreichen. Den Zellwänden der neuen Organe oder vielmehr ihrer Cellulosesubstanz steht in der Zusammensetzung und dem ganzen chemischen Charakter die Stärke höchst nahe. Die Umwandlung dieser in jene kann daher ohne die eigentliche assimilirende Thätigkeit der Pflanze, welche hierzu fertiger Blattorgane bedarf, geschehen. Ist der Keimungsproceß so weit vollendet, daß einzelne junge Blätter und Wurzelfäden entwickelt sind, so finden wir keine Stärke mehr in den Ueberresten des Samenkorns, die Kotyledonen oder das Albumen sind vollständig entleert. Bei den Samen der Gräser, zu denen ja auch die Getreidearten gehören, dient das Albumen als stärkehaltiges Magazin, bei den Hülsenfrüchten haben die Kotyledonen diese Funktion zugleich neben derjenigen der ersten Blätter. Einem Getreidekorn kann man, besonders nachdem es durch Wasser aufgequellt ist, durch sorgfältiges Abschälen ohne Verletzung des Kotyledo und Embryo das Albumen nehmen; es findet dann unter sonst günstigen Bedingungen das Keimen wohl statt, aber auf diese Weise wird man trotz der sorgfältigsten Ueberwachung nur eine schwächliche Pflanze erziehen können, ebenso wie wenn man von einer gekeimten Bohne oder Erbse die Samenlappen entfernt, ehe deren mehliger Inhalt von der jungen Pflanze aufgezehrt ist. Wenn die Augen einer Kartoffel austreiben, so kann man in ähnlicher Weise wie beim Keimen mehliger Samen den Uebergang von Stärke in die jungen Organe und den daselbst stattfindenden Verbrauch derselben verfolgen. Wegen ihrer Unlöslichkeit muß sie auch hier zuerst in lösliche Stoffe, Dextrin und Fruchtzucker, umgewandelt werden, letztere aber sind unter den vorhandenen Bedingungen ebenso leicht einer Rückbildung in Stärke oder einer Umwandlung in Cellulose fähig; können die jungen Organe sie nicht rasch genug zu Cellulose verarbeiten, so wandelt sie sich einstweilen wieder in Stärke um und letztere finden wir daher gewöhnlich in den neuentstandenen Zellen schon wieder vor, können sie aber auch ebenso rasch wieder verschwinden sehen. Bei einer Kartoffel währt es ziemlich lange, ehe die aus ihr hervorgegangenen Stengel- und Wurzelorgane das ganze Nahrungsmagazin, zu welchem sie diente, aufgezehrt haben: manchmal sind schon wieder neue Knollen entwickelt, ohne daß die Mutterkartoffel vollständig ausgesogen ist, stets aber wird ein großer Theil dieses Nahrungsvorrathes consumirt, und man findet alsdann von der ursprünglich vorhanden gewesenen Stärke nur noch minutiöse Spuren, oder auch diese nicht einmal. Je kleiner die Saatkartoffel war und je größer die Zahl der Stengeltriebe, Stolonen und Wurzeln, welche sie ernähren muß, um so rascher ist sie erschöpft, um so früher hört dieser Zuschuß auf, welchen jene Organe empfingen und der sie in ihrem Wachsthume selbst dann noch unterstützte, als die selbstständige assimilirende Thätigkeit der Blätter schon zu voller Entwickelung gelangt war. Daher erklärt es sich, daß im Allgemeinen aus größeren, viel von jener Hülfsnahrung darbietenden Saatkartoffeln kräftigere und für den neuen Ernteertrag ergiebigere

Pflanzen hervorgehen, während umgekehrt von kleinen Saatkartoffeln, desgleichen von bloßen Schalen oder ausgeschnittenen Keimaugen meistens geringe Resultate erzielt werden. Bei dieser Würdigung der Stärke darf nicht übersehen werden, daß in vielen Pflanzen auch andere Stoffe dieselbe Funktion, wie in den mehligen die Stärke, erfüllen, z. B. in den öligen Samen fette Oele, in manchen fleischigen Wurzeln oder Wurzelknollen Inulin, in anderen Rohrzucker ꝛc., ferner daß die Stärke niemals der einzige Stoff, welcher in einer mehligen Frucht als Reservenahrung dient, sondern vielmehr im Verein mit ihr stets anderweitige Substanzen, namentlich eiweißartige Verbindungen und Salze auftreten, um die neuzubildenden Organe in entsprechender Weise ernähren zu helfen. Die an mehligen Samen erläuterte Bedeutung der Stärke findet noch weitere Anwendung auf das Vorkommen und den Verbrauch derselben in Zwiebeln, Zwiebelknospen, fleischigen Wurzeln, Wurzelstöcken, Rhizomen, dem markigen Theile des Stammes monokotyledonischer Bäume, und der inneren Rinde gleichwie dem jüngeren splintigen Theile vieler dikotyledonischen Hölzer. Was letztere betrifft, so sammelt sich in ihnen gegen das Ende einer Vegetationsperiode derjenige Nahrungsvorrath an, aus welchem die Knospen und neuen Wurzelfasern im Frühjahre ernährt werden. Darum ist für diese Frühjahrsentwickelung das Resultat der Blatthätigkeit des vorausgegangenen Sommers so sehr entscheidend: hat ein Baum durch Raupenfraß, Hagelschlag oder anderweitige Entlaubung gelitten, so sind die darauf folgenden Frühjahrstriebe immer mangelhaft und ist es ein Fruchtbaum, so macht sich jene nachtheilige Einwirkung noch auf die Fruchternte des zweiten darauf folgenden Jahres geltend. Auf dem feinen Querschnitte einer zwischen dem Spätherbste und erstem Frühjahre geschnittenen Weinrebe sehen wir unter dem Mikroskope die Zellen ganz mit Stärke erfüllt, am Ende des Frühjahrstriebes finden wir dagegen die Weinreben leer von Stärke; und ähnliche Beobachtungen lassen sich an vielen anderen Sträuchen oder Bäumen anstellen.

Außer den reichlicheren Ablagerungen der Stärke und der bisher erörterten Bedeutung derselben haben wir nun auch ihre zwar sparsamere, aber durch alle Pflanzentheile verbreitete und in keiner Entwickelungsperiode fehlende Anwesenheit zu bemerken. In den Blättern z. B. dient sie häufig als Unterlage für das im Blattparenchym körnig abgelagerte Chlorophyll; in unreifem Fruchtfleisch finden wir sie häufig an derselben Stelle, wo später Zucker und Pektin angetroffen werden. Etwas Allgemeines und zugleich die physiologische Bedeutung Bezeichnendes läßt sich über dieses sparsamere Vorkommen nicht aussagen, außer allenfalls, sofern es aus ihrer chemischen Aehnlichkeit mit der Cellulose hergeleitet werden kann.

§. 149. Darstellung. Die Abscheidung der Stärke aus mehligen Früchten ist Gegenstand einer besonderen technischen Industrie und nach ähnlichen, wie den hierzu benutzten Principien läßt sie sich auch im kleineren Maßstabe, z. B. zum Zwecke quantitativer Ermittelungen, rein darstellen. Andere organische Stoffe künstlich in Stärke umzuwandeln, ist bisher nicht mit Sicherheit gelungen: denn daß der durch geeignete Behandlung

von Cellulose mit Alkalien hervorgebrachte, in seinen Reactionen der Stärke ähnlich sich verhaltende Körper nicht völlig mit ihr übereinstimme, ist bereits nachgewiesen worden. Von einheimischen Gewächsen sind es hauptsächlich die Kartoffeln und der Weizen, welche als Materialien zur Stärkefabrikation benutzt werden.

Die Fabrikation der Kartoffelstärke ist ein rein mechanischer Proceß, der also keinerlei chemischer Hülfe bedarf und einfach darauf beruht, daß die zerriebene Kartoffelmasse mittelst Wasser durch Siebe gewaschen wird, auf welchen die Fasern bleiben, während die Stärke nebst den Saftbestandtheilen der Kartoffel durch das Sieb hindurchgeht. Aus dem Wasser in dem untergestellten Gefäße senkt sich die Stärke zu Boden und braucht nur mit reinem Wasser wiederholt aufgerührt zu werden, um alle adhärirenden oder sonst begleitenden Beimengungen zu verlieren. Zum näheren Verständniß dieser Proceduren müssen wir uns zunächst das anatomische Verhalten der Kartoffel und das quantitative Verhältniß ihrer näheren Bestandtheile vergegenwärtigen. Morphologisch ist die Kartoffel als ein verkürzter, durch Wucherung seitlich ausgedehnter unterirdischer Stengel zu deuten. Alle wesentlichen Theile nebst den Organelementen des eigentlichen oberirdischen dikotyledonischen Stengels finden sich an ihr wieder, lassen sich aber mit Ausnahme der äußeren Rindenschicht (Schale) und der Augen nur schwierig unterscheiden. Die Hauptmasse der Kartoffel bietet vielmehr für die oberflächliche Betrachtung des Querschnittes fast vollständige Homogeneität dar; kaum daß die von den Augen nach dem Innern verlaufenden Gefäßbündel etwas deutlicher hervortreten. Für unsere Betrachtung genügt es, die Kartoffel als ein Aggregat dicht aneinander liegender dünnwandiger parenchymatischer Zellen anzusehen, worin sich wässerige Flüssigkeit und Stärkekörnchen befinden. Der Durchmesser derselben beträgt etwa $^1/_{10}$ Millimeter; danach würde man sie mit bloßen Augen unterscheiden können, wenn nicht die Farblosigkeit der Zellwände und das Dichtzusammenliegen derselben die Erkennung der einzelnen sehr erschwerte. Bei gekochten mehligen Kartoffeln sind die wegen ihrer Undurchsichtigkeit besser unterscheidbaren Mehltheilchen weiter nichts wie die isolirten Zellen. Durch das Mikroskop unterscheiden wir also Zellwände, Stärke und wässerige Flüssigkeit. In der letzteren weist die chemische Untersuchung verschiedene aufgelöste feste Substanzen nach, nämlich: Dextrin, Zucker, Extractivstoffe (Farbstoff, Saponin, Gerbstoff ꝛc.), Aepfelsäure, Eiweiß, leguminartige Substanz, Asparagin, Salze; auch ist eine geringe Menge fett- und wachsartiger Substanz vorhanden. Das relative Verhältniß der Haupt- und Nebenbestandtheile ist je nach der Varietät der Kartoffel, ihren Culturbedingungen und anderen Umständen sehr verschieden. Als durchschnittliche, die Zusammensetzung nach Gewichtsprocenten ausdrückende Zahlen können wir annehmen 75 Theile Wasser, 17 Stärke, 1,75 Fasern (Zellwände incl. 0,4 Schalen), 2,4 stickstoffhaltige Substanzen (worunter etwa die Hälfte Eiweiß und 0,1 Asparagin), 2,1 Dextrin und Zucker, 0,75 Extractivstoffe, 1,0 mineralische Substanzen. Bei den besten Sorten und den günstigsten Culturbedingungen kann die Menge der gesammten festen Substanzen bis zu

32 Procent und unter ihnen die Menge der Stärke bis zu 24 Procent steigen, umgekehrt aber beides heruntergehen bis zu 18, resp. 10 Procent. Seitdem durch die Kartoffelkrankheit die Cultur der spätreifenden, also eine lange Vegetationsperiode gebrauchenden und darum gehaltvolleren Varietäten aufgehört hat, lohnend zu sein, ja sogar frühzeitigere Sorten ihre volle Ausbildung nicht mehr erreichen, kann das angegebene mittlere Verhältniß schon als ein sehr günstiges angesehen werden, wonach also in 100 Kilogr. Kartoffeln 17 Kilogr. Stärke enthalten sein würden. Dieser Stärkegehalt und die durchschnittlichen Ernteerträge, welche eine bestimmte Bodenfläche liefert, lassen die Kartoffel als dasjenige unter den einheimischen Culturgewächsen erscheinen, durch welches von einer gegebenen Oberfläche die größte Menge Stärke producirt wird. Nehmen wir von der Hektare auch nur 300 Centner Kartoffeln und in diesen 17 Procent Stärke, so würde einem solchen Ernteertrage die Ausbeute von 51 Centnern Stärke entsprechen, während dieselbe Bodenfläche durch Weizen, von welchem sie 36 Centner producirt, nur 23,5 Centner Stärke liefert. — Es ist leicht begreiflich, daß es im Interesse der Stärkefabrikation der Mühe werth sei, von einer zu verarbeitenden Sorte Kartoffeln den Stärkegehalt vorher genau zu ermitteln. Diese Ermittelung kann geschehen, indem man eine oder mehrere gewogene Kartoffeln mit besonderer Sorgfalt derselben Procedur unterwirft, durch welche im Großen die Stärke fabricirt wird; solches Verfahren ist aber theils etwas umständlich, theils nicht ganz zuverlässig, da durch das stattfindende Zerreiben nicht alle Zellen zerrissen werden, mithin der in den unzerkleinerten Zellen gebliebene Stärkegehalt der Abscheidung und quantitativen Bestimmung entgeht. Das einfachste und zugleich zuverlässigste Verfahren, die Kartoffeln zu prüfen, beruht darauf, daß dem größeren Stärkegehalte ein größeres specifisches Gewicht entspricht. Hat man nun ein für alle Mal das Verhältniß des specifischen Gewichtes zum Stärkegehalte durch besondere Versuche festgestellt, so braucht man nur von einer zu untersuchenden Kartoffelprobe das specifische Gewicht zu ermitteln und dieses mit jener Verhältnißzahl zusammenzustellen. Um das specifische Gewicht der Kartoffeln schnell zu bestimmen, kann man in zweierlei Weise verfahren. Das erste Verfahren ist von Schulze und Fresenius angegeben: Man wirft eine Anzahl der zu prüfenden Kartoffeln in Wasser, welches sich in einem hinreichend geräumigen Glashafen befindet und in welchem die Kartoffeln, weil sie ein größeres specifisches Gewicht wie das Wasser besitzen, untersinken. Hierauf gießt man nun zu dem Wasser unter fortgesetztem Umrühren allmälig von einer concentrirten Kochsalzlösung so lange hinzu, bis die Kartoffeln oder wenigstens die meisten derselben sich vom Boden des Gefäßes erheben und in der Flüssigkeit schweben bleiben. Diese haben genau dasselbe specifische Gewicht wie das so entstandene Gemisch von Wasser und Kochsalzlösung, während die dann noch am Boden liegen gebliebenen ein größeres, die an die Oberfläche der Flüssigkeit emporgestiegenen ein geringeres specifisches Gewicht haben. Prüft man nun das specifische Gewicht der Flüssigkeit mittelst eines empfindlichen Saccharometers, so erfährt man also zugleich dasjenige der

Mehrzahl von den der Prüfung unterworfenen Kartoffeln, d. i. denjenigen, welche mitten in der Flüssigkeit schweben. Selbstverständlich läßt sich jede einzelne Kartoffel besonders derselben Prüfung unterwerfen. Statt des Saccharometers kann man auch ein Aräometer anwenden, dessen Grade unmittelbar specifische Gewichte anzeigen; man hat dann die Reduktion der Saccharometergrade auf specifische Gewichte nicht nöthig; die Skala am Aräometer darf aber, damit das Instrument hinreichend empfindlich sei, nur die specifischen Gewichte von höchstens 1,050 bis 1,130 umfassen. Nachstehende Tabelle giebt die Vergleichung der Saccharometergrade mit den entsprechenden specifischen Gewichten.

Saccharometergrade	Spec. Gewicht	Saccharometergrade	Spec. Gewicht
14,5	1,056	22,5	1,094
15	1,061	23	1,097
15,5	1,063	23,5	1,099
16	1,065	24	1,101
16,5	1,068	24,5	1,103
17	1,070	25	1,106
17,5	1,072	25,5	1,108
18	1,074	26	1,110
18,5	1,077	26,5	1,113
19	1,079	27	1,115
19,5	1,081	27,5	1,118
20	1,083	28	1,120
20,5	1,085	28,5	1,122
21	1,088	29	1,125
21,5	1,090	29,5	1,127
22	1,092	30	1,129

Das Verhältniß zwischen dem specifischen Gewichte und sowohl dem Stärkegehalte als den Procenten gesammter trockner Substanz der Kartoffeln ist empirisch ermittelt worden. Aus diesen Verhältnißzahlen und den durch Rechnung gefundenen Mittelgliedern hat Balling eine Tabelle entworfen, die bisher allgemein benutzt wurde. In jüngster Zeit hat Heidepriem (landw. Versuchsstat. XX, pag. 15) eine neue Tabelle veröffentlicht, die jedenfalls vor der älteren Balling'schen den Vorzug verdient, da die ihr zu Grunde gelegten analytischen Bestimmungen nach neueren zuverlässigeren Methoden ausgeführt sind. Wir lassen letztere hier folgen:

Specifisches Gewicht	Stärke	Trocken-substanz	Specifisches Gewicht	Stärke	Trocken-substanz
1,060	7,09	14,86	1,103	16,31	23,53
1,061	7,35	14,57	1,104	16,52	23,74
1,062	7,57	14,79	1,105	16,74	23,96
1,063	7,78	15,00	1,106	16,95	24,17
1,064	7,99	15,21	1,107	17,16	24,38
1,065	8,20	15,42	1,108	17,37	24,59
1,066	8,42	15,64	1,109	17,59	24,81
1,067	8,63	15,85	1,110	17,82	25,02
1,068	8,84	16,06	1,111	18,01	25,23
1,069	9,06	16,28	1,112	18,23	25,45
1,070	9,27	16,49	1,113	18,44	25,66
1,071	9,48	16,70	1,114	18,66	25,88
1,072	9,70	16,92	1,115	18,87	26,09
1,073	9,91	17,13	1,116	19,08	26,30
1,074	10,12	17,34	1,117	19,29	26,51
1,075	10,33	17,55	1,118	19,50	26,72
1,076	10,55	17,77	1,119	19,71	26,93
1,077	10,76	17,98	1,120	19,93	27,15
1,078	10,97	18,19	1,121	20,14	27,36
1,079	11,19	18,41	1,122	20,36	27,58
1,080	11,40	18,62	1,123	20,56	27,78
1,081	11,61	18,83	1,124	20,78	28,00
1,082	11,83	19,05	1,125	21,00	28,22
1,083	11,94	19,26	1,126	21,21	28,43
1,084	12,25	19,47	1,127	21,32	28,64
1,085	12,46	19,68	1,128	21,63	28,85
1,086	12,68	19,90	1,129	21,85	29,07
1,087	12,89	20,11	1,130	22,06	29,28
1,088	13,11	20,33	1,131	22,27	29,49
1,089	13,33	20,55	1,132	22,49	29,71
1,090	13,54	20,67	1,133	22,70	29,92
1,091	13,75	20,95	1,134	22,91	30,13
1,092	13,97	21,19	1,135	23,13	30,35
1,093	14,18	21,40	1,136	23,34	30,56
1,094	14,39	21,61	1,137	33,55	30,77
1,095	14,61	21,83	1,138	23,76	30,98
1,096	14,82	22,04	1,139	23,92	31,19
1,097	15,03	22,25	1,140	24,18	31,40
1,098	15,24	22,46	1,141	24,39	31,61
1,099	15,46	22,68	1,142	24,61	31,83
1,100	15,67	22,89	1,143	24,82	32,04
1,101	15,88	23,10	1,144	25,03	32,25
1,102	16,10	23,32	1,145	25,24	32,46

Eine zweite Methode beruht auf demselben Principe, welches bei der Bestimmung des specifischen Gewichtes fester Körper überhaupt in Anwendung kommt, indem man erst das Gewicht der Körper in der Luft und dann im Wasser ermittelt. Man bedient sich zu diesem Zwecke eigens construirter Wagen, und nimmt stets 5 Kilogramm der zu unter-

suchenden Kartoffeln. Da diese Methode zuverlässiger ist als die erstere und auch schon weit mehr in Anwendung kommt, so geben wir nachstehend auch die ebenfalls von Heidepriem a. a. O. mitgetheilte (nach seinen Versuchen umgerechnete Balling'sche) Tabelle, deren Anwendung sich leicht ergiebt.

Unter Wasser wiegen je 5 Kilogr. Kartoffeln Gramm	Procentischer Gehalt an		Unter Wasser wiegen je 5 Kilogr. Kartoffeln Gramm	Procentischer Gehalt an	
	Stärke	Trockensubstanz		Stärke	Trockensubstanz
630	25,07	32,29	455	15,97	23,19
625	24,81	32,03	450	15,71	22,93
620	24,55	31,77	445	15,45	22,67
615	24,29	31,51	440	15,19	22,41
610	24,03	31,25	435	14,93	22,15
605	23,77	30,99	430	14,67	21,89
600	23,51	30,73	425	14,41	21,63
595	23,25	30,47	420	14,15	21,37
590	22,99	30,21	415	13,89	21,11
585	22,73	29,95	410	13,63	20,85
580	22,45	29,69	405	13,37	20,59
575	22,21	29,43	400	13,11	20,33
570	21,95	29,17	395	12,85	20,07
565	21,69	28,91	390	12,60	19,82
560	21,43	28,65	385	12,34	19,55
555	21,17	28,39	380	12,08	19,30
550	20,91	28,13	375	11,82	19,03
545	20,65	27,87	370	11,56	18,78
540	20,39	27,61	365	11,30	18,55
535	20,13	27,35	360	11,04	18,26
530	19,87	27,09	355	10,78	18,00
525	19,61	26,83	350	10,52	17,73
520	19,35	26,57	345	10,26	17,48
515	19,09	26,31	340	10,00	17,22
510	18,83	26,05	335	9,74	16,96
505	18,57	25,79	330	9,48	16,71
500	18,31	25,53	325	9,21	16,43
495	18,05	25,27	320	8,95	16,17
490	17,79	25,01	315	8,69	15,91
485	17,53	24,75	310	8,43	15,65
480	17,27	24,49	305	8,17	15,39
475	17,01	24,23	300	7,91	15,13
470	16,75	23,97	295	7,65	14,87
465	16,49	23,71	290	7,39	14,61
460	16,23	23,45	285	7,13	14,35
			280	6,87	14,09

Die Abscheidung der Stärke aus den Kartoffeln verlangt zunächst eine solche Zerkleinerung der Zellmassen, ein solches Zerreißen der Zellwände, daß der Zellinhalt entleert wird, und mit ihm die Stärkekörnchen herausgespült werden können. Dieser Operation muß die Reinigung der Oberfläche der Kartoffeln von den adhärirenden erdigen Theilen voraus-

gehen. Es dient dazu eine besondere Waschmaschine, bestehend aus einer von Latten gebildeten Trommel, welche um ihre Axe bewegt werden kann und auf einem mit Wasser gefüllten hölzernen Kasten so aufruht, daß sie mit der unteren Hälfte in das Wasser eintaucht. Das Einschütten geschieht durch den vor dem einen Ende der Trommel befestigten Rumpf, und die Entleerung am entgegengesetzten Ende, nach welchem die Kartoffeln während des Umdrehens der Trommel von selbst hinrollen. Zum Zerreiben der Kartoffeln dienen Vorrichtungen oder Maschinen, deren zweckmäßigste Construction je nach dem Umfange des Fabrikationsbetriebes sehr verschieden sein kann. Wie in kleinem Maßstabe in den Haushaltungen mit dem Reibeblech verfahren wird, ist allgemein bekannt. Nur da, wo vorhandene Arbeitskräfte zeitweise nicht vortheilhafter zu verwerthen sind, kann von einer Benutzung dieses zeitraubenden Verfahrens die Rede sein. Die zu fabrikmäßigem Betriebe dienende einfachste und wohlfeilste Vorrichtung besteht aus einer mit Rauchblech beschlagenen hölzernen Walze, welche mit der unteren Hälfte in Wasser taucht, und mittelst einer Kurbel um ihre Axe bewegt wird. Der oberhalb der Walze angebrachte Rumpf nimmt die zu zerreibenden Kartoffeln auf, und diese drücken durch ihr eigenes Gewicht gegen die Walze. Von besonderer Bedeutung ist dabei die Stellung des unteren Rumpftheiles gegen die Walze, und namentlich der Winkel, welchen die betreffende Rumpfwendung mit der Walze an der Seite, nach welcher hin die Umdrehung geschieht, bildet. Dieser Winkel muß sich leicht und genau einstellen lassen, so daß daselbst kein unwirksamer oder kraftverschwendender Druck ausgeübt wird, die Kartoffeln vielmehr an dieser Stelle weder in rotirende Bewegung kommen, noch zerquetscht, sondern, so wie es gerade nöthig ist, von den Zähnen des Rauchbleches erfaßt werden. Hat dieser Apparat die richtigen Dimensionen und ist er gut gearbeitet, so können 3 Mann damit in einer Stunde 100 Kilogr. Kartoffeln zu feinem Brei zerreiben. — Der größere unausgesetzte Fabrikbetrieb erfordert vollkommnere Einrichtungen. Zu den für diesen Zweck bewährtesten Reibemaschinen gehört die von Thierry für die Runkelrübenzuckerfabrikation construirte und nach ihm benannte. Sie wird mittelst eines Zwischengeleges durch Maschinenkraft in Bewegung gesetzt; der Haupttheil davon ist ein Cylinder von 14 Zoll Länge und 20 Zoll Durchmesser, an dem Umfange parallel der Axe mit Sägeblättern in halbzölliger Entfernung besetzt, und von einem Mantel eingeschlossen, welcher sich nach der einen Seite hin zu einem in der Mitte getheilten Fache öffnet; in dieses wirft man die Kartoffeln, so daß sie auf ein schräg und dicht gegen die Oberfläche der Walze gerichtetes Brett zu liegen kommen, und während die Walze sich mit einer Geschwindigkeit von 500—600 Umdrehungen in einer Minute um ihre Axe dreht, mittelst hölzerner Handhaben gegen die gezähnte Peripherie herabgedrückt werden. Das Reibsel wird durch die große Schwungkraft beständig von der Walze abgeschleudert in das untergestellte Gefäß, und die Reinigung der Oberfläche von dem adhärirenden Brei noch mehr befördert durch einen dünnen Wasserstrahl, welcher aufffließt. — Die Trennung der Fasern des Breies von der

Stärke und den löslichen Stoffen geschieht durch Siebvorrichtungen mit Hülfe von Wasser, welches die Stärke nebst den Saftbestandtheilen durch die Maschen des Siebes hindurchwäscht, während die Fasern auf dem Siebe zurückbleiben. Die einfachste Vorrichtung dieser Art ist ein Bottich mit einem Rahmen oder Latten, welche etwa $^1/_2$ Fuß unterhalb des Randes etwas schräg eingelegt sind, und mit Wasser bis etwas über den Rahmen gefüllt, so daß, wenn auf diesen Siebe aufgelegt werden, dieselben zum Theil aus dem Wasser hervorragen. Die Siebe sind aus feinem Messingdraht, die feinsten auch wohl aus Seide geflochten, und kommen minder feinmaschige zuerst in Anwendung, indem man portionsweise den Brei auf dieselben wirft, und ihn mit den Händen so lange knetet, bis die Stärke ausgewaschen ist. Diese sinkt sich in dem Wasser zu Boden, während die Saftbestandtheile gelöst bleiben, und durch Einwirkung der Luft zum Theil verändert werden, wie schon aus der dunklen Färbung hervorgeht, welche das Wasser annimmt. Da unter denselben eiweißartige Substanzen und auch andere zur thierischen Ernährung taugliche Stoffe enthalten sind, so ist das Waschwasser wegen seines Futterwerthes in Betracht zu ziehen, und kann unbedenklich zur Tränke oder zum Anmischen trockenen Futters für Kühe dienen. Um seinen Werth in dieser Beziehung richtig zu veranschlagen, ist zu beachten, daß 100 Kilogr. Kartoffeln etwa 4,75 Kilogr. löslicher Stoffe der Art enthalten. Wird nun zum ersten Auswaschen des Breies auf 100 Kilogr. Kartoffeln die vierfache Gewichtsmenge Wasser angewandt und bringen wir dabei die 75 Kilogr. Wasser, welche in den Kartoffeln selbst enthalten sind, mit in Anschlag, so würde das Waschwasser etwa 1 Procent von jenen Stoffen gelöst enthalten. — Die Stärke setzt sich am Boden des Bottichs fest zusammen, und bedarf, um so weit gereinigt zu werden, daß sie nach dem Trocknen blendend weiß erscheint, wiederholter Auswaschung. Man rührt sie zu diesem Behufe mit reinem Wasser an, schlägt sie durch möglichst feine Siebe, um auf diesen die feineren Fasern und andere zufällige Verunreinigungen zurückzuhalten, und nachdem sie sich wieder abgesetzt hat, wiederholt man das Aufrühren in reinem Wasser so oft, bis sie genügend gereinigt ist, trennt auch wohl noch zuletzt nach dem Ablassen des Wassers die minder reine obere Schicht als besonderes Fabrikat von geringerer Qualität. — Die Fasern vom ersten Auswaschen sind je nach den Leistungen der Reibe von größerer oder geringerer Feinheit, und danach in umgekehrtem Verhältniß von verschiedenem Futterwerthe. Würden sie nur aus zerrissenen Zellwänden bestehen, so wäre der Werth derselben als Futtermaterial nur gering; das Mikroskop belehrt uns aber darüber, daß in den ausgewaschenen Fasern noch viel unzerrissene Zellen mit ihrem ganzen Gehalte an Stärke und selbst ganze zusammenhängende Partieen solcher Zellen enthalten sind. Daher beträgt auch die Menge der ausgewaschenen Fasern meist weit über 1,75 Proc. vom Gewichte der Kartoffeln, und im Futterwerthe bleiben dieselben nach Maßgabe ihrer trockenen Substanz nicht viel hinter einem gleichen Gewichte trockener Kartoffelsubstanz zurück. — Statt des beschriebenen einfachen Apparates zum Auswaschen des Breies sind für größeren

Fabrikationsbetrieb die auf Arbeitersparniß berechneten und verhältnißmäßig wenig Raum in Anspruch nehmenden Maschinen zu empfehlen, deren nähere Beschreibung in technischen Lehrbüchern nachzusehen ist.

Die aus Wasser abgesetzte Stärke enthält ungefähr 50 Procent Wasser, welches mechanisch daran haftet und die einzelnen Körnchen zusammenleimt, so daß die nasse Kartoffelstärke zusammenhängende feste Massen bildet, welche aber beim Trocknen auseinanderfallen oder wenigstens sehr mürbe und bröckelig werden. Da das Abdünsten jener 50 Procent Wasser besondere Arbeit und Unkosten verursacht, die Kartoffelstärke aber manche Verwendungen findet, wozu sie nicht trocken zu sein braucht, dieselbe auch, namentlich wenn sie sorgfältigst und mit recht reinem Wasser ausgewaschen war, ohne Nachtheil für ihre Beschaffenheit naß aufbewahrt und versandt werden kann, so unterläßt man das Trocknen häufig, und hat dann nur nöthig, den Wassergehalt genau zu berücksichtigen. Das Trocknen kann allerdings an der freien Luft geschehen, erfordert aber, selbst wenn die Stärke dünn ausgebreitet starkem Luftzuge ausgesetzt ist, viel Zeit, und wird daher am besten in besonderen Trockenstuben bewerkstelligt, welche durch ein System von Dampfröhren oder mit heißer Luft geheizt werden und mit gehörigen Abzügen zur Entfernung der Wasserdämpfe versehen sind. Wesentlich dabei ist, daß die Temperatur in diesen Trockenräumen nicht so hoch steige, daß die Stärke verkleistern könnte. Man läßt sie daher nicht über 40° C. steigen.

§. 150. Weizenstärke-Fabrikation. Von den einheimischen Culturgewächsen dient außer der Kartoffel hauptsächlich nur Weizen als Material zur Stärkefabrikation, hierzu geeignet sowohl wegen seines relativ reichen Stärkegehaltes, als auch darum, weil er eine besonders reine und zu vielen Zwecken anwendbare Stärke liefert, und die Abfälle besser als von andern mehligen Früchten zu verwerthen sind. Zum Verständniß der einzelnen Operationen ist es nöthig, daß wir uns zuerst die Zusammensetzung des Weizens vergegenwärtigen. Die beiden für unsere Betrachtung wichtigsten und zugleich der Menge nach prävalirenden Bestandtheile des Weizens sind Stärke und Kleber. Ihre Menge wechselt nach Varietät, Klima, Boden, Dünger, und zwar im Allgemeinen so, daß größerem Klebergehalte ein geringerer Gehalt an Stärke und umgekehrt entspricht. 100 Gewichtstheile lufttrockenen Weizens enthalten durchschnittlich:

17,0	Kleber und Eiweiß (von letzterem etwa 1 bis 1,5),
53,0	Stärke,
12,0	Pflanzenfaser (Hülsen, Zellmembranen des Albumens und Keim des Embryos),
3,0	lösliche stickstofffreie organische Substanz, welche sich bei Behandlung mit Wasser leicht in Dextrin und Zucker verwandelt,
0,5	ölige Substanz (Fett),
13,0	Wasser,
1,5	Asche,
100,0	

Der Klebergehalt steigt jedoch bei manchem Weizen über 22 Proc. und erniedrigt sich unter 14 Proc., während die Stärkeprocente zwischen 40 und 70 Proc. schwanken können. Bei dieser großen Differenz in dem Gehalte an den für die Rentabilität der Fabrikation wesentlich in Betracht kommenden Bestandtheilen hat der Fabrikant beim Einkauf des Weizens diesen Umstand sehr zu berücksichtigen. Leider existiren noch keine befriedigenden Methoden, nach welchen der Weizen rasch und sicher auf seine Hauptbestandtheile untersucht werden könnte, und welche daher dem Techniker empfohlen werden dürften. Er läßt sich in seinem Urtheile hauptsächlich durch äußere Merkmale leiten, indem er den vollen dünnschaligen Weizen mit weißem mehligen Bruch für den stärkereicheren, den glasigen für den kleberhaltigeren und denjenigen mit eingeschrumpftem Korn für den überhaupt geringeren hält. — Da die Weizenstärke-Fabrikation kein eigentlich landwirthschaftliches Gewerbe ist, vielmehr meistens an Getreidemarktsorten betrieben wird, wo die Ausdehnung des Betriebes sich besser den Handelsconjuncturen anpassen kann, der Landwirth dagegen bei der Weizencultur mehr die Höhe des Ertrages als die Qualification für die Stärkefabrikation zu berücksichtigen hat, so lag es bisher auch weniger im landwirthschaftlichen Interesse, die Culturbedingungen genau zu erforschen, von welchen der größere und geringere Stärkegehalt abhängig ist. Die älteren Hermbstädt'schen Versuche werden noch fast allgemein als maßgebend dafür angesehen, daß durch den stickstoffhaltigen Dünger ein kleberreicherer und stärkeärmerer Weizen producirt wird. Diese mit den damaligen unzureichenden Mitteln der Wissenschaft angestellten Versuche, wenn ihnen auch etwas Wahres zu Grunde liegt, bedürfen jedoch sehr der Ergänzung und Berichtigung; es liegen sogar neuere Beobachtungen vor, welche dem Resultate derselben geradezu widersprechen. Die Schwierigkeit der Gewinnung von Stärke aus Weizen liegt hauptsächlich in den Eigenschaften des Klebers, und die älteren Methoden der Stärkefabrikation waren daher hauptsächlich darauf berechnet, den Kleber zu entfernen, welcher an und für sich unlöslich ist, durch organische Säuren aber, besonders Essigsäure und Milchsäure, theils aufgelöst wird, theils seine klebenden Eigenschaften verliert. Der durch seinen großen Nahrungswerth ausgezeichnete Kleber darf um so weniger verloren gehen, als im Verhältniß zu den hohen Getreidepreisen und theuren Viehfütterungsmaterialien der Handelswerth der Stärke ein niedriger ist. Die Rücksicht auf Gewinnung des Klebers hat daher auch die früher üblichen Verfahrungsarten immer mehr verdrängt. Die ältere und allerdings noch an vielen Orten übliche Methode der Fabrikation besteht in der Hauptsache darin, daß man den durch Schroten oder Quetschen zerkleinerten Weizen in großen Bottichen mit einem Wasserquantum mengt, welches genügt, dem Gemische dünnflüssige Consistenz zu geben. Statt reinen Wassers nimmt man alle folgenden Male einen mehr oder minder großen Theil der von einer vorausgegangenen Procedur gewonnenen sauren Flüssigkeit aus dem abgegohrenen Bottichinhalte, und ersetzt dieses Sauerwasser beim ersten Beginnen der Fabrikation durch Zusatz von Essig oder einem sauerteigähnlichen Gemische.

Das Sauerwasser oder der durch die Einwirkung des Essigs modificirte Kleber wirkt als Gährungs- und Säuerungs-Ferment, so daß der aus dem löslichen stickstofffreien Bestandtheile des Weizens entstandene Zucker sich theils in Milchsäure verwandelt, theils der alkoholischen Gährung unterliegt. Letztere giebt sich durch Kohlensäureentwickelung und die hiervon abhängige äußere Gährungserscheinung zu erkennen; der entstehende Alkohol verwandelt sich aber bald in Essigsäure, so daß deren Geruch immer deutlicher hervortritt. Mit der Vermehrung der Milchsäure und Essigsäure verflüssigt sich der Kleber immer mehr, erleidet aber auch dabei eine partielle Zersetzung, und je weiter diese vorschreitet, um so mehr nimmt der ganze Proceß den Charakter einer sogenannten fauligen Gährung an: es entwickeln sich zugleich mit der Kohlensäure übelriechende Gase, und durch das Mikroskop erkennt man in der gährenden Masse außer der Stärke, den zerrissenen Zellpartien und formlosen Klebermassen hauptsächlich Vibrionen, Hefepilze und andere Pilzalgen. Die in dem ersten Gährungsstadium an die Oberfläche zu einer festen Decke emporgehobenen unlöslichen Substanzen sinken allmälig wieder in die Flüssigkeit zurück, und letztere klärt sich mit dem Aufhören der Gährungserscheinungen. Nachdem dieses Stadium, je nach der Temperatur, rascher oder langsamer, nämlich innerhalb eines Zeitraumes von 1—3 Wochen, erreicht ist, wird der ganze Bottichinhalt in dicht gewebte leinene oder hanfene Säcke gefüllt, und diese in einem besonderen Behälter durch Treten mit den Füßen ausgeknetet. Die herausgepreßte milchige Flüssigkeit zapft man nach einiger Zeit ab, wiederholt das Kneten der Masse unter Zusatz frischen Wassers noch einige Male, und behält auf diese Weise in den Säcken nur Hülsen und sonstige Zellmassen nebst einer Partie unzersetzten Klebers, während in der abgelaufenen milchigen Flüssigkeit die Stärke suspendirt ist. Auf den feinen Sieben, durch welche man sie hindurchlaufen läßt, bleiben die noch beigemengten gröberen Unreinigkeiten; aus der abgelaufenen Flüssigkeit setzen sich die Stärkekörnchen nebst den feinen verunreinigenden Beimengungen (Hülsenpartikelchen, Klebertheilchen ꝛc.) nieder, und bilden am Grunde der zu dieser Sedimentirung bestimmten Setzfässer einen Bodensatz, dessen obere Schicht mißfarbig und mit jenen Beimengungen am meisten verunreinigt ist, weshalb man sie, nachdem das darüber stehende Sauerwasser abgezapft ist, besonders abnimmt, um sie zu einem geringeren Stärkefabrikate (Schabstärke) zu verarbeiten. Die darunter liegende schon ziemlich weiß aussehende Stärkemasse wird mit reinem Wasser aufgerührt, zum Sedimentiren hingestellt und mit dem Bodensatze wiederholt in gleicher Weise verfahren, bis alle verunreinigenden löslichen Beimengungen entfernt sind. Das Trocknen geschieht in ähnlicher Weise wie bei der Kartoffelstärke, und wird entweder mit formlosen Massen vorgenommen, oder man formt die noch feuchte Weizenstärke zu dünnen Stängelchen, welche nach dem Trocknen ihre cylindrische Gestalt behalten, da die Weizenstärkekörnchen, vielleicht vermöge eines kleinen Restes adhärirenden Klebers, etwas aneinander haften.

Vom Kleber geht bei dem beschriebenen Fabrikationsverfahren durch

Zersetzung und Auflösung ein nicht geringer Theil verloren, indem er in das Sauerwasser und die Waschwässer übergeht; der in den Knetsäcken zurückbleibende Antheil ist auch partiell zersetzt, wenigstens mit übelriechenden Fäulnißprodukten verunreinigt, und daher als Futtermaterial von geringerem Werthe, als wenn er diese Umänderung nicht erfahren hätte. — Die neueren Methoden der Weizenstärkefabrikation umgehen den Gährungsproceß ganz, oder beschränken ihn wenigstens so weit, daß der Kleber nicht darunter leidet. Nach dem Martin'schen Verfahren verwandelt man den Weizen in Mehl, formt aus diesem mit wenig Wasser Teigmassen von je 5 bis 6 Kilogramm, welche auf feine Siebe gebracht, und während sie aufffließenden feinen Wasserstrahlen ausgesetzt sind, mit den Händen gelinde ausgeknetet werden, bis alle Stärke durch das Sieb gegangen ist, während der Kleber zurückbleibt. Derselbe beträgt bei 38 Proc. Wassergehalt $^1/_4$ vom Gewichte des angewandten Mehls, und ist einer mannigfaltigen Verwendung fähig, nicht nur zur Viehfütterung, sondern auch zur Zusammensetzung von Nahrungsmitteln für Menschen. Das Trocknen des Klebers geschieht nach Véran's Vorschlag, indem er mit seinem gleichen Gewichte Mehl vermischt zu dünnen Streifen ausgestreckt und sodann durch eine eigenthümliche Walzenvorrichtung zu länglichen Klümpchen zerzupft wird, welche, mit Mehl bestäubt, in besonderen Trockenräumen durch einen Luftstrom von 30 bis 40° getrocknet werden.

Außer Kartoffeln und Weizen werden noch Reis und Mais zur Gewinnung von Stärke im Großen benutzt. Der Reis enthält 70 bis 75 Procent Stärke; er wird zur Abscheidung des Klebers mit schwacher Natronlauge macerirt, gewaschen, zwischen Walzen gequetscht, und durch Sieben und Waschen gereinigt. Aus der Macerirungsflüssigkeit wird durch Neutralisiren mit Schwefelsäure der Kleber niedergeschlagen und als Viehfutter verwandt. — Der Mais, welcher gegen 63 Procent Stärke enthält, wird in den Ländern, in denen sein Anbau stark betrieben wird, ebenfalls viel zur Gewinnung von Stärke benutzt; die Maisstärke kommt unter dem Namen Maizena in den Handel. Auch aus den Roßkastanien gewinnt man, besonders in Frankreich, Stärke, der sich aber ein gewisser bitterer Geschmack nicht entziehen läßt.

§. 151. Zusammensetzung, Form und Structurverhältnisse der Stärke. In der elementaren Zusammensetzung stimmt die Stärke mit der Cellulose genau überein, und da das Molekulargewicht derselben eben so wenig wie dasjenige der Cellulose eine directe Bestimmung zuläßt, so lange keine nach bestimmtem Verhältniß zusammengesetzten Verbindungen derselben mit anderen Substanzen von bekanntem Molekulargewicht vorliegen, so muß die in der Ueberschrift gegebene Formel oder ein Vielfaches derselben vorläufig bestehen bleiben.

Zur näheren Charakterisirung der Stärke kommt zunächst das Gestaltungsverhältniß in Betracht, welches sie bei ihrem Vorkommen in den Pflanzen darbietet. Sie kommt stets in organisirter Form vor, und zwar in einfachen oder zusammengesetzten Körnern. Diese Körner haben für jede Pflanze einen mehr oder weniger eigenthümlichen Gestaltungs-

typus, so daß das Mikroskop zur Erkennung und Unterscheidung einzelner Stärkesorten dienen kann, ob z. B. Weizenstärke mit Kartoffelstärke vermischt sei, ob ein Arrowroot echt und rein und welcher Art es sei. — Das Auftreten der Stärke in Form einfacher oder einzelner Körner ist das gewöhnliche. Diese Körner bieten die mannigfaltigsten Gestalten dar, von den rein kugeligen bis zu den durchaus unregelmäßigen. Je kleiner sie sind, um so mehr nähern sie sich meist der Kugelgestalt, wie in den Mohrrüben, im Holz der Bäume, in den Blättern (als Träger des Chlorophylls). Der Eigestalt sich nähernd, bald mehr oval, bald so, daß ein spitziges Ende einem stumpferen gegenübersteht, sind die Stärkekörner in der Kartoffel, flachgedrückt linsenförmig in unseren Getreidearten, abgerundet polyëdrisch im Mais, rundlich oder oval in den Hülsenfrüchten. Ziemlich regelmäßig oval, aber etwas flachgedrückt sind sie in dem Rhizom der Cannaarten, z. B. der das ostindische Arrowroot liefernden Canna leucorrhiza. Scharfkantig polyëdrisch und zugleich sehr klein sind sie im Reis, muschelförmig in den Zwiebeln der größeren Liliaceen, plattscheibenförmig im Ingwer, stabförmig oder durchaus unregelmäßig in dem Milchsafte der Euphorbien. — Zusammengesetzte Körner finden sich u. A. in den Colchicum-Arten, in dem Rhizom der Marantaceen, z. B. der das gemeine westindische Arrowroot liefernden Maranta arundinacea; ferner in den Knollen von Jatropha Manihot. Bei den aus dem Marke von Sagus Rumphii und anderen Sagus-Arten stammenden Sago sind mehrere kleinere Körnchen mit einem größeren zusammengewachsen. — Die größten Stärkekörnchen haben einen Durchmesser von 0,185 Millimeter, lassen sich also mit bloßen Augen unterscheiden. Von da ab begegnen wir allen Abstufungen der Größe bis zu Körnchen von solcher Kleinheit, daß sie durch das Mikroskop kaum gegemessen werden können. Kartoffelstärkekörnchen hat man von 0,14 bis 0,185 Millimeter gemessen; der Durchmesser der Körner aus Runkelrübensamen beträgt nur 0,004, derjenige der Stärkekörner aus den Samen von Chenopodium quinoa sogar nur 0,002 Millimeter. Aehnlich den Formumrissen ist auch die durchschnittliche Größe für jede Stärkeart bis zu einem gewissen Grade typisch, so daß z. B. im Reis nur ganz kleine, in manchen Pflanzen nur oder wenigstens überwiegend größere, in anderen größere und kleinere Körnchen gleichmäßig gemischt neben einander vorkommen.

Außer der Gestalt und der Größe sind auch noch die Structurverhältnisse der Stärkekörner zu berücksichtigen. Obschon sie zuweilen durch ihre ganze Masse hindurch homogen erscheinen, so bieten sie doch meistens bei genauerer mikroskopischer Betrachtung ein streifiges oder sonstiges Ansehen dar, welches darauf schließen läßt, daß sie keineswegs von außen nach innen gleichmäßig dicht oder gleich beschaffen sind. Die ungleiche Dichtigkeit von außen nach innen oder von einer Seite nach der andern hin wird durch das Verhalten im polarisirten Lichte bewiesen. Gewöhnlich beobachtet man, und zwar deutlich bei getrocknet gewesener Stärke, um einen excentrisch liegenden Punkt herum concentrische oder excentrische Streifen, von welchen, indem man die Körnchen, während sie

auf dem Objectträger des Mikroskops in rollender Bewegung sind, betrachtet, leicht die Ueberzeugung gewonnen werden kann, daß sie nicht der Oberfläche angehören, sondern einer concentrischen, resp. excentrischen Schichtung entsprechen, welche zugleich die Entstehung und Vergrößerung jedes Stärkekörnchens dahin deuten läßt, daß die erste Anlage dazu von einem Punkte ausging, und um diesen herum in abwechselnden Schichten die Stärkesubstanz periodisch abgelagert wurde. Die Begrenzungen dieser Schichten zeichnen sich als mehr oder minder scharfe Contouren. Erhitzt man trockene Stärke bis zu der Temperatur, wobei sie anfängt gelb zu werden, so lösen sich bei nachheriger Behandlung mit Wasser die einzelnen Schichten von einander ab. Außerdem hat man sich noch durch das Verhalten der einzelnen Schichten gegen solche Stoffe, von welchen die Stärke in auflösliche Verbindungen umgewandelt wird, davon überzeugt, daß bei jeder Schicht der äußere Theil dichter ist als der dem Centrum des Stärkekornes zugekehrte. Zu den Stärkearten mit besonders deutlicher Schichtung gehört die Kartoffelstärke. Die Zahl der Schichten ist hier durchschnittlich zwischen 10 und 20. Der Punkt, um welchen herum die Schichten gelagert sind, liegt bei der Kartoffelstärke und ähnlich gestalteten Stärkeformen in der Nähe des spitzen Endes der Körnchen. Es erscheint hier bei oberflächlicher Betrachtung als ein Kern, mit den besten mikroskopischen Hülfsmitteln aber als eine mit dünnerer Substanz erfüllte kleine Höhle. Letzteres zeigt sich am deutlichsten bei der Stärke in den Zwiebeln einiger Liliaceen. Bei langsamer Einwirkung von Schwefelsäure sieht man den Kern in ein sich ausdehnendes Luftbläschen übergehen. — In dem Bohnen- und Erbsen-, überhaupt Hülsenfruchtmehl zeichnen sich die getrockneten Stärkekörnchen durch einen sternförmigen Riß in den inneren Schichten aus. Letztere sind hier, sowie im Getreide-Stärkemehl, theils minder deutlich, theils gar nicht erkennbar. Bei der Getreidestärke liegt die dem Kern entsprechende Stelle bald central, bald excentrisch, und ist bald klein und rundlich, bald länglich, bald sternförmig aufgerissen.

Von besonderem Interesse ist noch das mikroskopische Verhalten, welches die Stärke darbietet, wenn sie in der lebenden Pflanze wieder aufgezehrt wird, wie es z. B. beim Keimen mehliger Früchte geschieht, und an einer auskeimenden Kartoffel am besten beobachtet werden kann, während künstliche Auflösungsmittel denselben Vorgang auf keine Weise hervorbringen können: die Stärkekörnchen werden nämlich nicht excentrisch ihrer Schichtung entsprechend von außen nach innen allmälig aufgelöst, sondern so, daß die Enden des Längsdurchmessers verhältnißmäßig länger widerstehen, wodurch als Uebergangsformen knotige Stäbchen entstehen, welche zuletzt auch verschwinden.

§. 152. **Eigenschaften der Stärke.** Das physikalisch-chemische Verhalten der Stärke kann je nach dem Grade ihrer Reinheit gewisse Verschiedenheiten darbieten. Die durch bloßes Ausschlämmen und Waschen mit Wasser dargestellte Stärke ist nicht als vollkommen rein anzusehen, sondern enthält zwar geringe, aber doch das Gesammtverhalten etwas modificirende Beimengungen von eiweißartigen fettigen und anderen Sub-

stanzen, welche theils an der Oberfläche der Körnchen haften, theils mit der inneren Masse innig verschmolzen sind. Am reinsten von solchen Beimischungen ist unter den käuflichen Stärkesorten das westindische Arrowroot, weshalb dasselbe zu einzelnen, z. B. medicinischen Zwecken besonders geeignet ist. Die Weizenstärke ist immer etwas kleberhaltig, und auch im Kartoffelmehl lassen sich durch wiederholte abwechselnde Behandlung mit Alkohol, Aether, verdünnten Säuren, Alkalien und Wasser solche Beimengungen nachweisen, nach deren Entfernung die Stärke ein feines weißes glänzendes Pulver darstellt, dessen Theile nach dem Trocknen staubig auseinanderfallen. Ein besonders interessantes Beispiel von dem Anhaften wachsartiger Substanzen an Stärke bieten die Chlorophyllkügelchen in grünen Pflanzentheilen dar, bei welchen der grüne Farbstoff einer wachsartigen Substanz innig adhärirt, und dieser dienen sehr häufig Stärkekörnchen als Unterlage.

Aus dem bisher beschriebenen Verhalten der Stärke geht schon hervor, daß sie in Wasser so gut wie unlöslich ist. Wird dagegen Stärke für sich oder mit feinem Quarzsand zusammengerieben, so löst sich ein geringer Theil davon in Wasser. Den Grund dafür, daß die unverletzten Stärkekörner in Wasser unlöslich sind, haben wir in der dickeren Beschaffenheit der äußeren Hüllen zu suchen. Es scheint nämlich festzustehen, daß die Stärke aus zwei verschiedenen Substanzen besteht, die Granulose und Stärkecellulose genannt werden. Die erstere ist in Wasser löslich und läßt sich fast ganz durch Wasser, noch vollkommener nach Schulze durch eine concentrirte Kochsalzlösung, welche 1 Procent freie Salzsäure enthält, ausziehen. Die dann zurückbleibende unlösliche Stärkecellulose zeigt noch ganz die Structur der Stärkekörner, bildet aber nur einen kleinen Theil der ganzen Masse. Die Menge dieser Cellulose fand Dragendorff bei Kartoffelstärke zu 5,7, bei Weizenstärke zu 2,3 und bei Arrowroot zu 3,1 Procent. — Der Wassergehalt lufttrockener Stärke beträgt 15 bis 20 Procent. Dies und überhaupt das stark hygroskopische Verhalten der Stärke ist sehr in Erwägung zu ziehen, wo es sich um genaue Werthschätzung gegebener Quantitäten derselben handelt. Im luftleeren Raume über Schwefelsäure behält sie 9 Procent Wasser zurück, und erst bei 120° verliert sie das Wasser vollständig, so daß nur für die so scharf getrocknete Stärke die oben angegebene, ihre Zusammensetzung ausdrückende Formel gilt. 100 Gewichtstheile Stärke und 100 Gewichtstheile Wasser nehmen zusammen den Raum von 170 Theilen Wasser ein, so daß 100 Theile Stärke unter Wasser denselben Raum erfüllen wie 70 Theile Wasser. — In Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen ist die Stärke unlöslich, und überhaupt ist sie in keiner Flüssigkeit löslich, von welcher sie nicht zugleich chemisch afficirt wird.

In vielfacher Beziehung wichtig ist dasjenige Verhalten der Stärke zum Wasser, durch welches sie in Kleister umgewandelt wird. Dieser Vorgang ist als ein rein mechanischer aufzufassen, und beruht einzig und allein auf einer äußerst feinen mechanischen Zertheilung der ursprünglich dichten Substanz der Stärkekügelchen. Verkleisterte Stärke verhält sich zu unverkleisterter wie Kieselgallerte zu pulverförmiger opaliger Kieselerde.

Die klebrige schleimige Beschaffenheit rührt bei beiden — und dasselbe läßt sich ebenso auch von vielen anderen amorphen festen Stoffen, besonders voluminösen Niederschlägen, z. B. Thonerdehydrat, Eisenhydroxyd ꝛc. aussagen — nur davon her, daß sie, mit Wasser in Berührung in äußerst fein vertheilten Zustand versetzt, entsprechend dieser Zertheilung große Mengen Wasser schwammartig aufnehmen. Die inneren weicheren Partien der Stärkekörnchen sind an und für sich schon dazu disponirt, Wasser aufzusaugen, und mit demselben zu Kleister aufzuquellen. Dies geschieht selbst bei niederer Temperatur, wenn das Wasser keine festen Stoffe gelöst enthält, wie etwa dasjenige der Zellflüssigkeit. Zerquetscht man daher Stärke in einer Reibschale in Berührung mit etwa ihrem doppelten Volumen kalten Wassers, so nimmt sie alsbald schleimige Beschaffenheit an; es findet eine partielle Verkleisterung statt, es nehmen an dieser aber nicht die äußeren dichteren Partien der einzelnen Schichten Theil, sondern nur die inneren weicheren; jene zeigen sich unter dem Mikroskope nur zerfetzt, während diese in eine feinflockige granulöse Masse verwandelt sind. Durch Erwärmung, und schon bei 55° beginnend, werden auch die äußeren Schichten dem Eindringen und der aufquellenden Wirkung des Wassers zugänglich. Daher findet die Verkleisterung am vollkommensten statt, wenn man Stärke mit überschüssigem Wasser erhitzt. Unter dem Mikroskope erscheint dieser Vorgang als ausgehend von einer Sprengung der Stärkehüllen. Man kann ihn sehr deutlich verfolgen, indem man die Glasplatte, welche als Objectträger des Mikroskops dient, und auf welcher die Stärke in Berührung mit Wasser, bedeckt mit einer anderen Glasplatte liegt, vom Rande her durch eine daselbst untergehaltene kleine Spiritusflamme allmälig erhitzt; sieht man dann zugleich durchs Mikroskop, so bemerkt man, wenn die Kernstelle der Stärkekörnchen sich ausdehnt, von ihr ausgehend sich ein oder mehrere zackige Risse im Innern des Kornes bilden, indem dieses zugleich anschwillt, und die Risse sich allmälig zu einer großen Höhlung erweitern, bis das Stärkekorn einem fein ursprüngliches Volum vielfach übersteigenden faltigen Sacke gleicht, und dessen aufgeblähte Wandung zuletzt zu einer Masse von undeutlichen Umrissen zerfließt. Diese Volumzunahme der Stärke beträgt nach Payen in Wasser von 50° C. 142 Proc., in solchem von 70—72° C. 1255 Proc. — Es ist leicht begreiflich, daß die Consistenz und das sonstige Verhalten des Kleisters, ob er nämlich eine zähe oder eine mehr schleimige Beschaffenheit annimmt, von der Menge des bei seiner Bildung vorhandenen Wassers und der mehr oder minder gleichförmigen Vertheilung der Stärke in diesem abhängig sein müsse. Auch erfordern verschiedene Stärkesorten, je nach ihrer Geneigtheit sich beim Erhitzen mit Wasser zu zertheilen, ungleiche Mengen Wasser, um damit einen Kleister von bestimmter Consistenz zu geben. Ein homogenes Kleistergemisch erhält man, indem man Stärke mit lauwarmem Wasser von etwa 40 bis 50° anrührt, diese Flüssigkeit, während man durch hinreichendes Schütteln oder Umrühren dafür sorgt, daß die Stärke darin suspendirt bleibt, allmälig in lebhaft kochendes Wasser einfließen läßt, und letzteres dabei dauernd in lebhafter Bewegung unterhält. Wirft

man dagegen zusammenhängende Stärkemassen in kochendes Wasser, so findet nur an der Oberfläche eine vollkommene Verkleisterung statt: es bilden sich klumpige Massen, welche sich schwer zertheilen lassen und im Innern von mehr oder minder zäher Beschaffenheit bleiben. Auflösenden Einwirkungen widerstehen solche Kleisterklumpen um so mehr, je größer sie sind. Der Sago, sowohl der echte, d. i. von Sagopalmen stammende, wie der aus Kartoffelmehl dargestellte ist weiter nichts, wie in kleine runde Massen abgetheilte Stärke, welche eben wegen dieser Art der Zertheilung mit Wasser oder wässerigen Flüssigkeiten (Suppe) gekocht den doppelten Zweck erfüllt: einmal, entsprechend der Kleinheit der Sagokörner den auflösenden Wirkungen des Magens und Darmkanals eine hinreichende Oberfläche darzubieten, und sodann in einem gegebenen Volum Flüssigkeit ein größeres Quantum gekochter Stärke möglich zu machen. Das von der reinen Stärke Erläuterte läßt sich auch auf stärkehaltige Gemische, z. B. mehlige Früchte und die durch Zerkleinern derselben gewonnenen Fabrikate anwenden. Kocht man ein ganzes Getreidekorn mit Wasser, so dauert es sehr lange, ehe es gleichmäßig durchweicht, d. i. gargekocht, ist, und sein Inneres ist dann zwar nicht mehr mehlig, aber doch auch keineswegs von kleistriger Beschaffenheit: durch die zellige Structur und das Unverletztbleiben der Zellwände ist die Stärke in viele kleine gesonderte Partien zertheilt, und deren Zusammenfließen durch die trennenden Zellwände verhindert. Das Wasser konnte von der Oberfläche aus nur allmälig von Zelle zu Zelle vordringen, und die Menge desselben blieb eine beschränkte. Graupen, d. i. enthülste Getreidekörner, verhalten sich ähnlich; sie kochen sich um so rascher weich, je kleiner sie sind, und aus demselben Grunde Gries noch leichter. Vom Gries wesentlich verschieden verhält sich Mehl: dieses ist nicht wie jener als bloße kleine Bruchstücke mit unzerstörter zelliger Structur anzusehen, bei seiner Bereitung ist vielmehr die Zerstörung der Zellwände und das Herausstäuben des mehligen Zellinhaltes wesentliches Erforderniß. Die Gegenwart des Klebers verhindert nicht, daß es beim Kochen mit Wasser Kleistermassen bildet. Wird es mit wenig Wasser zusammengeknetet und dann erhitzt, so giebt es ein Gebäck von schliefiger oder je nach vermehrter Wassermenge kleistriger Beschaffenheit, welches erst dadurch wieder locker wird, daß, wie es bei der Brodteiggährung geschieht, sich innerhalb der ganzen Masse Gasblasen entwickeln. Auch an der Kartoffel lassen sich dieselben Verhältnisse erläutern: die zellige Structur derselben, das Unversehrtbleiben der Zellwände und die Lostrennung der Zellen von einander ist der Grund, daß die Kartoffel nach dem Kochen locker und mehlig erscheint, letzteres um so mehr, je vollständiger die Zellen sich gegen einander isolirten. Der Inhalt jeder einzelnen Zelle ist verkleisterte Stärke, durch das gleichzeitige Vorhandensein geronnenen Eiweißes und der übrigen Bestandtheile des Zellsaftes in ihrem chemischen Verhalten allerdings etwas modificirt, und durch die beschränkte Menge des in den Zellen enthaltenen Wassers auf ein bestimmtes Maß von Schleimigkeit beschränkt. Die Bedeutung der zelligen Structur erkennt man leicht an dem Gegensatze, daran nämlich, wie der Brei zerriebener Kartoffeln sich verhält,

wenn er gekocht wird. Diese Betrachtungen sind einer weiten Ausdehnung fähig, wenn man sie auf diejenigen technischen Operationen, wobei mehlige Früchte oder mehlige Gemische in Anwendung kommen, desgleichen auf die ausgedehnte Verwendung derselben Materialien in der Kochkunst ausdehnt. — Auf der Eigenschaft des Kleisters, zu einer harten und dabei an vielen, namentlich rauhen und porösen Oberflächen fest anhaftenden Masse einzutrocknen, beruht seine Anwendung als Appretur- und Kleb-Material. — Läßt man Stärkekleister gefrieren, so bietet er nach dem Aufthauen ein wesentlich verschiedenes Verhalten dar; er hat nämlich seine klebenden Eigenschaften und zugleich das Vermögen, große Mengen Wasser zu binden, verloren; senkt sich auch leicht in Wasser nieder und erscheint unter dem Mikroskope als ein filzartiges Gewebe glatter Fäden und Bänder oder Schuppen. Auf diese Zurückführung der Stärke aus dem kleisterartigen in den dichteren Zustand beruht es, daß gekochte Kartoffeln, wenn man sie gefrieren läßt, nach dem Aufthauen sehr verändert, nämlich viel zusammendrückbarer erscheinen, durch Druck einen großen Theil ihres Wassers verlieren, dann bei mäßiger Wärme leicht trocknen und eine leicht zerreibliche Beschaffenheit annehmen.

§. 153. **Verhalten der Stärke bei erhöhter Temperatur.** Wird trockene Stärke bis 160° erhitzt, so erleidet sie unter dem einige Zeit fortgesetzten Einflusse dieser höheren Temperatur ohne äußerlich sichtbare Veränderung eine chemische Umwandlung; es wird ein gummiartiger, in Wasser löslicher Körper daraus, der früher mit dem Namen Leiocome bezeichnet wurde, dessen nähere Untersuchung ihn aber als identisch mit dem gleich näher zu besprechenden Dextrin erkennen ließ. Wird die Temperatur von 160° überschritten, so färbt sich die Substanz erst gelblich, später braun, und es bilden sich brenzliche Produkte von charakteristischem Geruch, weiterhin verkohlt der Rückstand unter Aufblähen, und es entweichen allerlei Zersetzungsprodukte, zum großen Theil mit denen übereinstimmend, welche sich bei der trocknen Destillation der meisten organischen Körper bilden. Wird Stärke mit Wasser auf 160 bis 170° erhitzt, so zerfällt sie unter Abscheidung von Kohle in Kohlensäure, Ameisensäure und humusartige Substanzen.

Verhalten der Stärke gegen Jod. Zu den interessantesten Eigenschaften der Stärke gehört die intensiv blaue Färbung, welche sie in Berührung mit Jod annimmt. Chemisch scheint sich das Jod bei dieser Reaction nicht mit der Stärke zu verbinden, was auch schon daraus hervorgeht, daß die Analysen der Jodstärke einen zwischen 3 und 7 Proc. schwankenden Jodgehalt ergeben haben. Die Jodmoleküle lagern sich also wahrscheinlich nur rein mechanisch zwischen die Stärkemoleküle oder -Schichten; die blaue Färbung ist überhaupt dem fein vertheilten Jod eigenthümlich. Die Intensität der Färbung und das sofortige Hervortreten derselben überall wo freies Jod mit Stärke in Berührung kommt, macht jeden der beiden Stoffe zu einem ausgezeichneten Hülfsmittel, den andern zu entdecken, und das Jod leistet namentlich auch bei mikroskopischen Untersuchungen die zuverlässigste Hülfe, um die Gegenwart der Stärke allenthalben, wo sie in Pflanzenorganen oder sonst vorhanden ist,

nachzuweisen. Man bedient sich dazu meistens einer Auflösung von Jod in Jodkaliumlösung oder in wässeriger Jodwasserstoffsäure. Letztere beiden Körper können aber wie alle Jodverbindungen verändernd auf die Färbung einwirken, deshalb bedient man sich zweckmäßiger einer wässerigen Jodlösung; die auch wohl benutzte weingeistige Lösung (Jodtinctur) hat den Uebelstand, daß sie theils bei längerer Aufbewahrung sich chemisch verändert, theils beim Vermischen mit Wasser, wenn sie nicht sehr verdünnt ist, festes Jod abscheidet, welches zu Täuschungen Veranlassung geben kann. Damit die Reaction stattfinden könne, ist es nöthig, daß die Stärke nicht von anderen, z. B. wachsartigen Stoffen eingehüllt sei, ferner daß das Jod nicht anderweitig chemisch gebunden werde, z. B. durch Schwefelwasserstoff (welcher das Jod in Jodwasserstoffsäure verwandelt), schweflige Säure, überschüssigen Weingeist, das Vorhandensein freier Alkalien oder freien Chlors, und dann darf die Temperatur auch nicht über 60° sein, weil in der Hitze die Jodstärke das Jod abgiebt. Auch darf man sich nicht dadurch täuschen lassen, daß bei dichteren Stärkemassen die Färbung bis zum Schwarz gesteigert ist. — Von Brom wird die Stärke orangeroth gefärbt; Chlor färbt sie nicht, es zerstört sogar die durch das Jod oder Brom hervorgebrachte Färbung.

§. 154. Einwirkung von Säuren auf Stärke. Durch Säuren, sofern sie nicht, wie etwa Salpetersäure, eine oxydirende Nebenwirkung ausüben, erleidet Stärke eine Reihe von Umwandlungen, deren Endprodukt Traubenzucker ist; diese Veränderungen werden durch concentrirte stärkere Mineralsäuren zum Theil schon bei gewöhnlicher Temperatur, von verdünnten Säuren in der Wärme hervorgebracht. Organische Säuren stehen in der Energie und Schnelligkeit der Einwirkung den Mineralsäuren weit nach. Darum eignen sich aber auch organische Säuren um so besser dazu, die Aufeinanderfolge der Veränderungen, welche die Stärke erfährt, zu beobachten. Diese Umwandlungen der Stärke sind in neuester Zeit besonders von W. Nägeli untersucht worden. Er behandelte Kartoffelstärke mit 12procentiger Salzsäure und ließ sie längere Zeit unter täglichem Umschütteln stehen. An der Reaction der Flüssigkeit gegen Jod lassen sich die Veränderungen, welche mit der Stärke vorgehen, deutlich erkennen. Anfangs wird sie durch Jod blau gefärbt, nach 12 Tagen violet, dann roth, und endlich nach drei Wochen röthlichgelb. In der über der Stärke stehenden Flüssigkeit bringt nach 12 Tagen ein hineingelegter Jodkrystall einen blauen Niederschlag hervor, der mit der Zeit immer spärlicher wird, bis er endlich ganz verschwindet. Nägeli unterscheidet nun drei verschiedene Substanzen: 1. den in der Flüssigkeit bleibenden Rückstand, der durch Jod gelb gefärbt wird; 2. den aus der Flüssigkeit durch Jod sich ausscheidenden Niederschlag, und 3. einen Niederschlag der aus der Flüssigkeit durch Alkohol gefällt wird, wenn dieselbe mit Jod keine Reaction giebt. Der erste Rückstand wird als Amylodextrin I bezeichnet; man erhält es, indem man den Rückstand in kochendem Wasser löst, von der so erhaltenen Flüssigkeit durch Filtriren die unveränderten Hüllen der Stärkekörner trennt, und das Gelöste durch Gefrierenlassen abscheidet. Man erhält so einen schneeweißen Niederschlag, der sich unter

wenn er gekocht wird. Diese Betrachtungen sind einer weiten Ausdehnung fähig, wenn man sie auf diejenigen technischen Operationen, wobei mehlige Früchte oder mehlige Gemische in Anwendung kommen, desgleichen auf die ausgedehnte Verwendung derselben Materialien in der Kochkunst ausdehnt. — Auf der Eigenschaft des Kleisters, zu einer harten und dabei an vielen, namentlich rauhen und porösen Oberflächen fest anhaftenden Masse einzutrocknen, beruht seine Anwendung als Appretur- und Kleb-Material. — Läßt man Stärkekleister gefrieren, so bietet er nach dem Aufthauen ein wesentlich verschiedenes Verhalten dar; er hat nämlich seine klebenden Eigenschaften und zugleich das Vermögen, große Mengen Wasser zu binden, verloren; senkt sich auch leicht in Wasser nieder und erscheint unter dem Mikroskope als ein filzartiges Gewebe glatter Fäden und Bänder oder Schuppen. Auf diese Zurückführung der Stärke aus dem kleisterartigen in den dichteren Zustand beruht es, daß gekochte Kartoffeln, wenn man sie gefrieren läßt, nach dem Aufthauen sehr verändert, nämlich viel zusammendrückbarer erscheinen, durch Druck einen großen Theil ihres Wassers verlieren, dann bei mäßiger Wärme leicht trocknen und eine leicht zerreibliche Beschaffenheit annehmen.

§. 153. Verhalten der Stärke bei erhöhter Temperatur. Wird trockene Stärke bis 160° erhitzt, so erleidet sie unter dem einige Zeit fortgesetzten Einflusse dieser höheren Temperatur ohne äußerlich sichtbare Veränderung eine chemische Umwandlung; es wird ein gummiartiger, in Wasser löslicher Körper daraus, der früher mit dem Namen Leiocome bezeichnet wurde, dessen nähere Untersuchung ihn aber als identisch mit dem gleich näher zu besprechenden Dextrin erkennen ließ. Wird die Temperatur von 160° überschritten, so färbt sich die Substanz erst gelblich, später braun, und es bilden sich brenzliche Produkte von charakteristischem Geruch, weiterhin verkohlt der Rückstand unter Aufblähen, und es entweichen allerlei Zersetzungsprodukte, zum großen Theil mit denen übereinstimmend, welche sich bei der trocknen Destillation der meisten organischen Körper bilden. Wird Stärke mit Wasser auf 160 bis 170° erhitzt, so zerfällt sie unter Abscheidung von Kohle in Kohlensäure, Ameisensäure und humusartige Substanzen.

Verhalten der Stärke gegen Jod. Zu den interessantesten Eigenschaften der Stärke gehört die intensiv blaue Färbung, welche sie in Berührung mit Jod annimmt. Chemisch scheint sich das Jod bei dieser Reaction nicht mit der Stärke zu verbinden, was auch schon daraus hervorgeht, daß die Analysen der Jodstärke einen zwischen 3 und 7 Proc. schwankenden Jodgehalt ergeben haben. Die Jodmoleküle lagern sich also wahrscheinlich nur rein mechanisch zwischen die Stärkemoleküle oder -Schichten; die blaue Färbung ist überhaupt dem fein vertheilten Jod eigenthümlich. Die Intensität der Färbung und das sofortige Hervortreten derselben überall wo freies Jod mit Stärke in Berührung kommt, macht jeden der beiden Stoffe zu einem ausgezeichneten Hülfsmittel, den andern zu entdecken, und das Jod leistet namentlich auch bei mikroskopischen Untersuchungen die zuverlässigste Hülfe, um die Gegenwart der Stärke allenthalben, wo sie in Pflanzenorganen oder sonst vorhanden ist,

nachzuweisen. Man bedient sich dazu meistens einer Auflösung von Jod in Jodkaliumlösung oder in wässeriger Jodwasserstoffsäure. Letztere beiden Körper können aber wie alle Jodverbindungen verändernd auf die Färbung einwirken, deshalb bedient man sich zweckmäßiger einer wässerigen Jodlösung; die auch wohl benutzte weingeistige Lösung (Jodtinctur) hat den Uebelstand, daß sie theils bei längerer Aufbewahrung sich chemisch verändert, theils beim Vermischen mit Wasser, wenn sie nicht sehr verdünnt ist, festes Jod abscheidet, welches zu Täuschungen Veranlassung geben kann. Damit die Reaction stattfinden könne, ist es nöthig, daß die Stärke nicht von anderen, z. B. wachsartigen Stoffen eingehüllt sei, ferner daß das Jod nicht anderweitig chemisch gebunden werde, z. B. durch Schwefelwasserstoff (welcher das Jod in Jodwasserstoffsäure verwandelt), schweflige Säure, überschüssigen Weingeist, das Vorhandensein freier Alkalien oder freien Chlors, und dann darf die Temperatur auch nicht über 60° sein, weil in der Hitze die Jodstärke das Jod abgiebt. Auch darf man sich nicht dadurch täuschen lassen, daß bei dichteren Stärkemassen die Färbung bis zum Schwarz gesteigert ist. — Von Brom wird die Stärke orangeroth gefärbt; Chlor färbt sie nicht, es zerstört sogar die durch das Jod oder Brom hervorgebrachte Färbung.

§. 154. Einwirkung von Säuren auf Stärke. Durch Säuren, sofern sie nicht, wie etwa Salpetersäure, eine oxydirende Nebenwirkung ausüben, erleidet Stärke eine Reihe von Umwandlungen, deren Endprodukt Traubenzucker ist; diese Veränderungen werden durch concentrirte stärkere Mineralsäuren zum Theil schon bei gewöhnlicher Temperatur, von verdünnten Säuren in der Wärme hervorgebracht. Organische Säuren stehen in der Energie und Schnelligkeit der Einwirkung den Mineralsäuren weit nach. Darum eignen sich aber auch organische Säuren um so besser dazu, die Aufeinanderfolge der Veränderungen, welche die Stärke erfährt, zu beobachten. Diese Umwandlungen der Stärke sind in neuester Zeit besonders von W. Nägeli untersucht worden. Er behandelte Kartoffelstärke mit 12procentiger Salzsäure und ließ sie längere Zeit unter täglichem Umschütteln stehen. An der Reaction der Flüssigkeit gegen Jod lassen sich die Veränderungen, welche mit der Stärke vorgehen, deutlich erkennen. Anfangs wird sie durch Jod blau gefärbt, nach 12 Tagen violet, dann roth, und endlich nach drei Wochen röthlichgelb. In der über der Stärke stehenden Flüssigkeit bringt nach 12 Tagen ein hineingelegter Jodkrystall einen blauen Niederschlag hervor, der mit der Zeit immer spärlicher wird, bis er endlich ganz verschwindet. Nägeli unterscheidet nun drei verschiedene Substanzen: 1. den in der Flüssigkeit bleibenden Rückstand, der durch Jod gelb gefärbt wird; 2. den aus der Flüssigkeit durch Jod sich ausscheidenden Niederschlag, und 3. einen Niederschlag der aus der Flüssigkeit durch Alkohol gefällt wird, wenn dieselbe mit Jod keine Reaction giebt. Der erste Rückstand wird als Amylodextrin I bezeichnet; man erhält es, indem man den Rückstand in kochendem Wasser löst, von der so erhaltenen Flüssigkeit durch Filtriren die unveränderten Hüllen der Stärkekörner trennt, und das Gelöste durch Gefrierenlassen abscheidet. Man erhält so einen schneeweißen Niederschlag, der sich unter

dem Mikroskope als aus kreisrunden Scheibchen bestehend zeigt, die ihrem optischen Verhalten nach als sogenannte Sphärokrystalle anzusehen sind, auch lassen sich aus ihrer verdünnten Lösung durch Alkohol isolirte nadelförmige Krystalle abscheiden. Wird die Flüssigkeit, in der Jod einen blauen Niederschlag hervorbingt, mit starkem Alkohol (93 %) versetzt, so entsteht ein weißer, voluminöser Niederschlag, der unter dem Mikroskope ein ähnliches Verhalten zeigt wie der eben erwähnte, sich von diesem jedoch durch sein Verhalten gegen Jod unterscheidet, und als Amylodextrin II bezeichnet wird. Das Amylodextrin scheint die früher unter dem Namen Amidulin bekannte, sogenannte lösliche Stärke zu sein. Der unter 3. genannte Niederschlag ist gewöhnliches Dextrin, von dem man auch noch wieder zwei verschiedene Arten unterscheidet, auf die wir hier nicht näher eingehen wollen.

Das Dextrin war unter dem Namen Stärkegummi schon längere Zeit bekannt, bis es durch Biot und Persey als eine eigenthümliche vom Gummi verschiedene organische Substanz erkannt wurde. Es scheint in den meisten Pflanzensäften vorzukommen, und ist es sehr wahrscheinlich, daß es bei allen Umbildungen der Stärke im Pflanzenkörper aus dieser entsteht. Auch im Muskelsafte ist es aufgefunden worden. Als eigentliches Dextrin können wir dasjenige Umwandlungsprodukt der Stärke bezeichnen, welches in einem erwärmten Gemische derselben mit Säuren oder Diastase (s. diese) vorhanden ist, unmittelbar nachdem die Jodreaction aufgehört hat. Aus der von dem neutralisirten Gemische abfiltrirten Flüssigkeit kann man durch Vermischen mit Alkohol das aufgelöste Dextrin vermöge seiner Unlöslichkeit in Weingeist fällen, und diesen Niederschlag durch Auswaschen mit 60procentigem Weingeist von etwa beigemischtem Traubenzucker befreien. Das Dextrin ist farblos, unkrystallisirbar, bildet im getrockneten Zustande harte Massen von glasig muschligem Bruche, löst sich leicht in Wasser zu einer Flüssigkeit von schleimiger, im concentrirten Zustande stark klebriger Beschaffenheit. Der Name Dextrin bezieht sich auf das Vermögen der wässerigen Lösung, den polarisirten Lichtstrahl stark nach rechts abzulenken. Die Zusammensetzung ist dieselbe wie diejenige der Stärke. Gegen Alkalien und alkalische Kupferlösung verhält es sich ähnlich dem Frucht- und Traubenzucker (s. diesen). Seine technische Anwendung ist eine sehr mannigfaltige; es wird statt des theureren arabischen Gummis in der Zeugdruckerei, als Mundleim, in der Chirurgie zur Darstellung fester Bandagen bei Knochenbrüchen u. s. w. benutzt. Inwiefern seine Gegenwart im Biere von Bedeutung für die nährenden und sonstigen Eigenschaften dieses Getränkes ist, wurde bereits früher erwähnt. Im Großen stellt man es dar durch Rösten von Stärke bei 160°, wenn diese lufttrocken war; war sie dagegen bei 100° getrocknet, so verlangt sie eine Temperatur von 200°, um sich vollständig in Dextrin umzuwandeln.

§. 155. **Einwirkung von Diastase auf Stärke.** Diastase nennt man einen besonderen, im reinen Zustande noch nicht näher gekannten Stoff, welcher sich beim Keimen des Getreides und anderer Pflanzensamen bildet. Der Name (von διίστημι, ich zerreiße) bezieht

sich auf die ältere Vorstellung von der Structur und Beschaffenheit der Stärkekörner, wonach dieselben aus einem flüssigen Inhalte innerhalb einer festen Hülle bestehen sollten, welche letztere durch die Diastase zerrissen würde. Ueber die Entstehung und allmälige Vermehrung der Diastase in dem bis zu einem gewissen Grade in der Keimentwickelung vorschreitenden Getreide war bereits in dem Abschnitte von der Malzbereitung die Rede. Nicht nur im Getreide, sondern auch in anderen, wahrscheinlich allen, Samen bildet sich, indem dieselben keimen, eine organische Substanz von noch unbekannter Zusammensetzung, welche die chemische Umwandlung der zur Ernährung der jungen Pflanzenorgane dienenden Bestandtheile des Samenkorns, die Ueberführung dieses aufgespeicherten Nahrungsmaterials in lösliche Verbindungen bewerkstelligt und auf diese Weise dem Lebensprocesse dient. In den mehligen Samen ist es eben die Diastase, welche ihre katalytische Kraft auf die Stärke auszuüben hat. Die gewöhnliche Annahme in Bezug auf ihren Ursprung ist, daß sie sich aus dem Kleber oder einem eiweißartigen Bestandtheile des Samens bilde; jedenfalls steht wohl so viel fest, daß sie selbst zu den Eiweißkörpern zu rechnen ist. Eine ganz gleiche Wirkung wie im keimenden Samenkorn kann die Diastase auch außerhalb des Zusammenhangs mit den lebenden Pflanzenorganen auf Stärke ausüben, besonders wenn sie darin durch Wärme unterstützt wird. — Zur Darstellung von Diastase kann man sich des Gerstenmalzes bedienen, welches, wenn es mit Sorgfalt bereitet war, ein relativ sehr ergiebiges Material ist. Ueber die Menge der in gutem Gerstenmalze enthaltenen Diastase sind die Angaben sehr verschieden, was ja seinen Grund schon darin haben muß, daß sie bisher noch nicht rein dargestellt ist. Um sie abzuscheiden, zerquetscht man grünes (ungedörrtes, noch feuchtes) Gerstenmalz mit der Hälfte seines Gewichtes Wasser, preßt den Brei ab, versetzt die trübe Flüssigkeit mit so viel starkem Spiritus, daß sie sich vermöge der eben bewirkten Fällung des Eiweißes filtriren läßt und fügt zu dem klaren Filtrate noch so lange Spiritus hinzu, als sich etwas niederschlägt. Dieser Niederschlag enthält die Diastase verunreinigt durch beigemischtes Dextrin und andere Stoffe, von welchen sie durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Fällung durch Spiritus nur bis zu einem gewissen Grade gereinigt werden kann. Nach der letzten Fällung bringt man sie aufs Filter und trocknet sie sodann auf einer Glasplatte in einem Luftstrome von mäßiger Wärme. Sie erscheint nach dem Trocknen als eine gelblichweiße, farb- und geruchlose, unkrystallisirbare, leicht zu pulverisirende Substanz. In Wasser ist sie leicht löslich, nicht aber, wie aus der Art ihrer Darstellung schon hervorgeht, in stärkerem Weingeist. Mit Wasser in Berührung, verliert sie bei einer 69 bis 70° C. übersteigenden Temperatur das Vermögen, Stärke aufzulösen, unterhalb dieser Temperatur ist dasselbe um so größer, je näher das Gemisch an den genannten Temperaturgrad herankommt. Im vollkommen trockenen Zustande hält sie sich unverändert und verträgt selbst Siedehitze ohne an Wirksamkeit zu verlieren. Unter günstigen Bedingungen kann ein Theil in Wasser gelöste Diastase an 2000 Theile Stärke auflösen und mindestens 1000 Theile so voll-

ständig in Dextrin verwandeln, daß alle Jodreaction aufhört. Am leichtesten erkennt man die Einwirkung der Diastase auf Stärke, wenn diese sich im verkleisterten Zustande befindet und sie wird zuerst dadurch ersichtlich, daß der Kleister, wenn er auch noch so consistent war, dünnflüssig wird. Je geringer die Menge der Diastase auf ein gegebenes Quantum Stärke ist, um so länger dauert es, bis ein gewisser Grad der Einwirkung erreicht ist und soll wohl gar die Umwandlung der Stärke über die Dextrinbildung hinaus bis zu vollendeter Zuckerbildung stattfinden, so ist dazu nicht nur längere Zeitdauer, sondern auch ein Diastasequantum nöthig, welches mindestens das Doppelte von der zu vollendeter Dextrinbildung erforderlichen Menge beträgt und auch selbst dann ist die Zuckerbildung noch nicht vollkommen; es bleibt vielmehr immer ein ganz geringer Antheil Dextrin beigemischt. Das zur Wirksamkeit der Diastase günstigste Verhältniß von Wasser zu Stärke ist dasjenige von 5 : 1, größere Mengen Wasser verdünnen die Auflösung der Diastase zu sehr und schwächen sie, während umgekehrt ein zu geringes Quantum Wasser durch die Concentration der sich bildenden Dextrin-, resp. Zuckerlösung gleichfalls hinderlich ist. Bei denjenigen technischen Processen, wobei die Diastase als wirksames Agens fungirt, namentlich bei der Bierbrauerei und Branntweinbrennerei, bedient man sich nicht reiner Diastase, sondern eines Malzextractes oder vielmehr des zerkleinerten und in Wasser angerührten Malzes selbst. Die Diastase des Malzes reicht dann aus, außer der in dem Malze enthaltenen Stärke noch ein anderweitiges, mindestens vierfaches Quantum aufzulösen. — Nach neueren Untersuchungen scheint es festzustehen, daß die Stärke durch die Einwirkung der Diastase in Dextrin und Traubenzucker (freilich nicht in constantem Verhältnisse) gespalten wird und daß also, nicht wie man früher annahm, erst alle Stärke in Dextrin und dann erst in Traubenzucker übergeführt wird. Ob und welche Umwandlungen die Diastase bei ihrer Wirkung auf Stärke erleidet, ist bisjetzt noch nicht bekannt.

Die Stärke unter dem Einflusse anderer der Diastase ähnlich wirkender organischer Körper. Viel schwächer wie die Diastase wirken die in dem Getreide enthaltenen eiweißartigen Körper, welche man mit dem Namen Kleber zusammenzufassen pflegt. Im ungekeimten Getreide ist weder Dextrin noch Zucker, wohl aber ein löslicher Stoff enthalten, welcher sich, wenn man zerkleinertes Getreide mit Wasser behandelt, alsbald in jene beiden Substanzen umwandelt. Dies geschieht wahrscheinlich unter dem Einflusse desselben Kleberbestandtheiles (Glutin), welcher die Ursache ist, daß auch die Stärke in einem solchen kleberhaltigen Gemische, z. B. im Getreidemehl, wenn dasselbe mit Wasser auf 65 bis 70° C. erwärmt wird, eine langsame Auflösung erleidet. — Für den thierischen Ernährungsproceß höchst wichtig sind die Bedingungen, durch welche die Stärke in allen mehligen Nahrungsmitteln assimilationsfähig gemacht wird. Wir werden in der Thierchemie darauf zurückkommen und hier nur bemerken, daß es hauptsächlich der Speichel und die in dieser Beziehung noch wirksamere Aussonderungsflüssigkeit des Pankreas, der sogenannte pankreatische Saft ist, durch welche die Stärke auflöslich gemacht,

mithin verdaut wird, indem sie eine Umwandlung in Dextrin und Zucker erleidet. Aus dem pankreatischen Safte hat man auf ähnliche Weise wie aus wässerigem Malzextracte durch Alkohol einen diastaseähnlichen Körper gefällt und an demselben auch ganz ähnliche Eigenschaften wie an der Malzdiastase beobachtet. Ebenso wie der energischen Einwirkung der Diastase des Malzes eine schwächere von Seiten eiweißartiger Pflanzenstoffe zur Seite steht, so beschränkt sich auch im thierischen Körper das Vermögen, Stärke aufzulösen, nicht auf Speichel und Pankreassaft, sondern es scheinen die verschiedensten thierischen Flüssigkeiten und Organe, z. B. Blut, Gehirn, Leibersubstanz, schwach diastatisch wirkende Substanzen zu enthalten.

Wirkung der Salpetersäure auf Stärke. Behandelt man Stärke mit überschüssiger starker Salpetersäure, so verwandelt sie sich erst in einen dicken Kleister, der sich alsdann in der Säure auflöst und durch Wasser wird aus dieser Auflösung ein weißes geschmackloses Pulver gefällt, welches Xyloïdin genannt wird. Es hat die Zusammensetzung $C_6 H_9 NO_2 O_5$, ist also als Nitroamylum zu betrachten; getrocknet entzündet es sich schon bei 180° und verbrennt mit großer Heftigkeit. Außer diesen sind noch mehrere Verbindungen der Salpetersäure mit Stärke bekannt, die für salzartige Verbindungen gehalten werden.

Verhalten basischer Körper gegen Stärke. Wird concentrirte Kalilauge mit Stärke zusammengerieben, so quillt letztere zu einer durchsichtigen gallertartigen, theilweise in Wasser löslichen Masse auf. Dasselbe geschieht in schwächerem Grade und auch schon bei gewöhnlicher Temperatur durch verdünntere Alkalilösungen. Ob sich hierbei eine chemische Verbindung der Stärke mit dem Alkali bildet, ist noch nicht erwiesen. Durch Kochen mit alkalischen Laugen erhält man eine sich nach und nach braun färbende Lösung, indem sich vielleicht erst Dextrin bildet, welches in der Wärme durch alkalische Flüssigkeiten rasch in dunkelgefärbte Produkte umgewandelt wird. — Die Niederschläge, welche man erhält, wenn man ein gekochtes Gemisch von 1 Theil Stärke und 120 bis 150 Theilen Wasser mit Kalk- oder Barytwasser vermischt, zeigen keine constante Zusammensetzung. Ebenso ist es auch noch nicht für entschieden anzunehmen, daß der mit einer ammoniakalischen Bleizuckerlösung und einer ammoniakhaltigen wässerigen Stärkeabkochung erhaltene Niederschlag eine nach bestimmtem Verhältniß zusammengesetzte Verbindung von Stärke mit Blei sei.

Stärkeähnliche Körper.

§. 156. Das Inulin. Es ist der stärkeartige Bestandtheil vieler fleischiger Syngenesistenwurzeln. Benannt ist es nach seinem Vorkommen in der Wurzel von Inula Helenium. Man hat es aber auch nachgewiesen in den Knollen der Topinambur's (Helianthus tuberosus), der Wurzel des Löwenzahn (Leontodon Taraxacum), der Cichorie (Cichorium Intybus), der Georginenknollen (Dahlia variabilis) und es ist wahr-

scheinlich auch in fleischigen Wurzeln noch anderer Pflanzenfamilien enthalten; in Campanulaceen, Lobeliaceen und einigen anderen Familien ist es schon nachgewiesen. Es findet sich nicht wie die Stärke in Form körniger Ablagerungen, sondern stets in gelöster Form in den Zellen. Da es dieselbe physiologische Bedeutung hat wie die Stärke, nämlich als Reservestoff zu dienen, so erklärt es sich, daß im Herbste der Gehalt der betreffenden Wurzeln an Inulin ein weit bedeutenderer ist als im Frühlinge. Nach Dragendorff enthalten jüngere Wurzeln von Inula Helenium (bei 100° getrocknet) im Herbste 44 Proc. Inulin, im Mai nur 27,5 Proc., Wurzeln von Taraxacum officinale im October 24, im März nur 2 Proc. — Zur Darstellung bedient man sich am besten der an Inulin besonders reichen, im Herbste gesammelten Löwenzahn- oder Cichorienwurzel. Diese Wurzeln werden gerieben, mit kaltem Wasser ausgewaschen, darauf mit Wasser gekocht, filtrirt und das Kochen des Filtrates ohne Ersatz des verdampften Wassers fortgesetzt, bis eine Haut auf der Oberfläche erscheint. In ungefähr 24 Stunden hat sich die Flüssigkeit in einen bräunlich gefärbten Brei verwandelt, aus dem sich beim Verdünnen das Inulin als gelblich weißes Pulver absetzt, welches durch Thierkohle nach dem Wiederauflösen in Wasser entfärbt wird. Auch der Dahlienknollen bedient man sich mit Vortheil zu seiner Darstellung. Auf solche Weise abgeschieden ist das Inulin ein krystallinischer Körper, dessen Krystalle aber nie einzeln, sondern, ähnlich wie beim Amylodextrin, stets in Kugeln vereinigt als sogenannte Sphärokrystalle vorkommen. Es giebt weder mit kaltem noch mit warmem Wasser ein kleisterähnliches Gemisch. In heißem Wasser ist es löslich und schlägt sich aus dieser Auflösung um so vollständiger beim Erkalten nieder, je weniger es unter dem Einfluß der Wärme verändert war. Durch Erhitzen mit Wasser, viel rascher aber bei Gegenwart von Säuren, oder beim Erhitzen mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 100° verwandelt es sich in Fruchtzucker. Fermente wirken nur sehr schwach auf das Inulin ein. Durch Jod wird es vorübergehend gelb gefärbt. Seine Zusammensetzung ist gleich derjenigen der Stärke.

So wenig auch inulinhaltige Wurzeln mit Ausnahme etwa der Scorzoneren, wegen ihres, selbst bei guter Zubereitung, faden Geschmackes sich einen dauernden Werth als Nahrungsmittel verschaffen konnten, so verdienen sie um so mehr als Material zur Spiritusfabrikation und zur Viehfütterung eine größere Beachtung als ihnen bisher zu Theil wurde.

§. 157. Das Lichenin (Moosstärke) ist neben kleinen und wechselnden Mengen gewöhnlicher Stärke in den Flechten enthalten und macht einen großen Theil von der trockenen Substanz dieser Gewächse aus. Zur Darstellung kann man sich des isländischen Mooses (Cetraria islandica) bedienen: dasselbe wird fein geschnitten und mit dem 18fachen Gewichte Wasser, welches $^1/_3$ Procent kohlensaures Kalium gelöst enthält, übergossen. Nachdem es unter öfterem Umrühren 24 Stunden gestanden hat, wird es so lange mit Wasser ausgewaschen, bis alles Alkali und die mit dessen Hülfe aufgelöste bittere und braun gefärbte Substanz entfernt ist. Hierauf kocht man den Rückstand mit Wasser, dessen Menge

das 9fache von dem Gewichte der Flechte beträgt, setzt das Kochen fort, bis $^1/_3$ des Wassers verdampft ist, filtrirt kochend heiß durch einen Linnenbeutel und preßt den Rückstand noch aus. Das klare Filtrat bedeckt sich beim Erkalten mit einer Haut und gesteht zu einer geschmacklosen Gallerte, welche nach dem Trocknen hart, spröde und dunkel gefärbt ist, mit reinem Wasser in Berührung wieder zu einer schleimigen durchscheinenden Gallerte anquillt und sich noch weiter dadurch reinigen läßt, daß man sie in kochendem Wasser löst und die klare filtrirte Lösung mit Weingeist fällt. Wird die wässerige Lösung längere Zeit gekocht, so verliert sie die Eigenschaft beim Erkalten zu gelatiniren. Die Zusammensetzung des Lichenins wird durch dieselbe Formel wie die der Stärke ausgedrückt. Mit kochender verdünnter Schwefelsäure giebt es Zucker, mit Salpetersäure Oxalsäure. — Ob man das Lichenin den Stärkearten oder dem Pflanzenschleime beigesellen will, ist ziemlich gleichgültig und wird erst festgestellt werden können, wenn wir über die Natur des Pflanzenschleimes besser als es bis jetzt der Fall ist, unterrichtet sein werden.

§. 158. Paramylum oder Euglenenstärke heißt eine von Gottlieb in der Euglena viridis entdeckte Substanz, welche nach ihrem chemischen Verhalten in der Mitte zwischen Cellulose und Stärke steht. Diese räthselhaften mikroskopischen Organismen bieten in einem Entwickelungsstadium ihres Lebens Bewegungserscheinungen und zum Theil auch Organisationsverhältnisse dar, wodurch sie für Thiere gelten können, während sie durch ihre grüne Färbung, durch das Vermögen, aus kohlensäurehaltigem Wasser im Lichte Sauerstoff abzuscheiden und in anderen Beziehungen Pflanzen gleichen. Das Innere dieser Organismen ist mit sporenähnlichen grünen Körnern erfüllt, welche nach dem Zerreißen der Körperhülle heraustreten, durch Auskochen zuerst mit Alkohol und Aether, dann mit salzsäurehaltigem Alkohol größtentheils aus Paramylum bestehen. In Wasser, Alkohol, Aether, Ammoniak, Salzlösungen und verdünnten Säuren ist diese Substanz unlöslich und wird auch beim Kochen mit diesen Flüssigkeiten nicht angegriffen. Durch Diastase wird sie nicht afficirt, wohl aber durch Erhitzen mit starker Salzsäure, wobei sie in Traubenzucker übergeht. Durch hinreichend lange Einwirkung von Salpetersäure wird sie in Oxalsäure verwandelt. Bei der Verkohlung verbreitet sie Karamelgeruch. Von Kalilauge wird sie gelöst und aus dieser Lösung durch Säuren gallertartig gefällt. In der Zusammensetzung stimmt sie mit der Stärke überein.

§. 159. Glycogen (thierische Stärke) findet sich hauptsächlich in der Leber, dann auch in den den Fötus im Mutterleibe umgebenden Häuten, im Eidotter und in Mollusken. Man gewinnt es, indem man möglichst frische Leber zerkleinert, mit Wasser auskocht, filtrirt und das Filtrat mit Alkohol versetzt. Der entstandene Niederschlag wird durch Kochen mit Kalilauge (zur Zerstörung von mit gelöstem Eiweiß) gelöst, wieder durch Alkohol gefällt und durch wiederholtes Lösen in Essigsäure und Fällen mit Alkohol gereinigt. Das Glycogen ist ein weißes amorphes, in Alkohol unlösliches Pulver. Durch Erwärmen mit verdünnten Säuren, Diastase, Speichel ꝛc. wird es schnell in Traubenzucker umgewandelt;

dieſelbe Umwandlung erleidet es in der Leber gleich nach dem Tode des betreffenden Thieres, ſo daß in der Leber ſtets Zucker gefunden wird. Der Gehalt der Leber an Glycogen iſt ſehr verſchieden und hängt von der Nahrung ab. Nach Tſcherinoff iſt derſelbe bei Hühnern nach Fütterung mit Fleiſch am geringſten und beträgt 1,7 Proc., bei Gerſtenfutter 6,6 Proc., bei Fütterung mit Reis 7,98 Proc. und bei Fütterung mit Rohrzucker und Fibrin 12,8 Proc. vom Gewicht der feuchten Leber.

Gummi und Pflanzenſchleim.

§. 160. Es ſind dies zwei Gruppen von Pflanzenſtoffen, die einander in mancher Hinſicht ſehr ähnlich ſind, aber dabei in anderen Beziehungen große Unterſchiede zeigen, ſo daß eine Trennung in zwei Gruppen wohl gerechtfertigt iſt.

Pflanzenſchleim (Baſſorin). Das eigenthümliche phyſikaliſche Verhalten der Pflanzenſchleime, beſonders ihre Unkryſtalliſirbarkeit und die Schwierigkeit, ſie von verunreinigenden Beimengungen zu befreien, namentlich auch die weniger prägnanten chemiſchen Eigenſchaften derſelben erſchweren ſehr unſer Urtheil über ihren Geſammtcharakter und über die beſonderen Verſchiedenheiten der einzelnen untereinander. Sie laſſen ſich im Allgemeinen dahin charakteriſiren, daß ſie in Waſſer an und für ſich nicht, ſondern nur durch Vermittelung baſiſcher Stoffe, mit welchen verbunden ſie auch zum Theil in den Pflanzen vorkommen, löslich ſind, wohl aber mit Waſſer in Berührung daſſelbe reichlich aufnehmen und zu Gemiſchen von ſchleimiger Conſiſtenz aufquellen. Von Alkohol, Aether und anderen indifferenten Löſungsmitteln werden ſie weder aufgelöſt noch erweicht. Die ſchleimige Beſchaffenheit ihres wäſſerigen Gemiſches macht ſie ſehr geeignet (ebenſo auch die Gummiarten) zur Einhüllung anderer Subſtanzen, zum Suspendirthalten feſter Stoffe in Flüſſigkeiten, mit Fetten zur Bildung von Emulſionen, zur länger dauernden Zurückhaltung des einmal aufgenommenen Waſſers, zur Ueberkleidung feſter Oberflächen mit einer deckenden feuchten Schicht, welche nach dem Austrocknen als eiweißartiger ſchützender Ueberzug dienen kann, und als Zwiſchenſubſtanz zwiſchen einander nahe berührenden Flächen leimend wirkt. So erfüllen ſie für die lebende Pflanze phyſiologiſche Zwecke, ſind zu vielfachen techniſchen Nutzungen geeignet und leiſten zu mediciniſchen Zwecken bei innerlicher ſowohl wie bei äußerer Anwendung ausgezeichnete Dienſte. Sie ſind weder kryſtalliſationsfähig, noch kommen ſie in den Pflanzen organiſch geſtaltet vor, ſondern immer nur in zufällig geformten Ablagerungen oder unregelmäßig rundlichen Ausſchwitzungen. Ohne Zerſetzung laſſen ſie ſich nicht ſchmelzen noch weniger verflüchtigen. Ihre Zuſammenſetzung entſpricht derjenigen der Stärke. Ihre eigene gewöhnlich gelbliche Färbung rührt von färbenden Beimengungen her, im reinen Zuſtande ſind ſie farblos. Von dem Gummi unterſcheiden ſich die Pflanzenſchleime außer durch ihre Unlöslichkeit in Waſſer beſonders dadurch, daß ſie durch Jod blau oder violett gefärbt werden, und daß ſie bei der Oxydation mit

Salpetersäure Oxalsäure geben. Durch längeres Kochen mit verdünnten Säuren werden sie in Dextrin, dann in Traubenzucker verwandelt. — Was ihr Vorkommen in den Pflanzen betrifft, so sind ganze Pflanzenfamilien, z. B. die Malvaceen, durch Gegenwart schleimiger Substanzen in fast allen Theilen der dahin gehörigen Gewächse ausgezeichnet. Bei manchen Samen (Quittenkerne, Flohsamen, Leinsamen ꝛc.) ist Schleim in besonderen der Samenhülle senkrecht aufgelagerten Zellen enthalten. Werden solche Samen mit Wasser befeuchtet, so wird dieses endosmotisch aufgenommen. Der Schleim quillt an, sprengt die Wandungen und tritt hervor, bis die Conturen verschwunden sind und das Samenkorn von einer schleimigen Hülle ganz umgeben ist. Zu den bekannteren durch Schleimgehalt ausgezeichneten Gewächsen gehören auch die einheimischen Orchideen, in deren Knollen (Salep) es sich findet. In den Cacteen sind einzelne große Zellen damit angefüllt, nach außen durchscheinend als wurmförmig gewundene Linien. Bei den Astragalus-Arten, welche das Traganthgummi liefern, sind alle Theile des Stammes damit erfüllt. Das Pflaumen- und Kirschgummi, sowie das Caragheen sind ebenfalls sehr reich an Pflanzenschleim.

Das Gummi, Arabin, unterscheidet sich vom Pflanzenschleim durch seine Löslichkeit in Wasser, ferner dadurch, daß es von Jod nicht gefärbt wird, und bei der Oxydation durch Salpetersäure Schleimsäure giebt. Das arabische Gummi fließt aus verschiedenen Acacia- und Mimosa-Species aus; es besteht wesentlich aus dem Calcium- und Kaliumsalze der Arabinsäure (Gummisäure). Das reine Gummi erhält man daraus, wenn man die mit wenig Salzsäure versetzte Lösung mit Alkohol versetzt; es scheidet sich dann als weiße, amorphe, in Wasser leicht lösliche Masse ab, die die Zusammensetzung $C_{12} H_{22} O_{11}$ zeigt; bei 130° getrocknet, giebt sie Wasser ab und hat dann dieselbe Zusammensetzung wie die Stärke. Seine Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links ab. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht giebt es Traubenzucker. — In den Bäumen, welche die verschiedenen Gummiarten liefern, dienen als Behälter für das Gummi besondere Intercellularräume, nach welchen es von den benachbarten Zellen abgelagert wird und aus welchen es durch Zerreißung der Rinde nach außen abfließend den sogenannten Gummifluß bildet, der bei unseren Kirschen-, Pflaumen-, Aprikosen- und Pfirsich-Bäumen mit Recht für ein Krankheitssymptom gilt.

Die Zuckerarten.

§. 161. Es existirt eine ziemliche Zahl von Pflanzenstoffen, auch einige thierische Substanzen und künstlich darstellbare organische Verbindungen, welche sich durch süßen Geschmack auszeichnen. Dieselben sind aber in ihren übrigen Eigenschaften und selbst in der elementaren Zusammensetzung zum Theil so verschieden untereinander, daß der bloße süße Geschmack als ein untergeordneter Charakter erscheint. In die vorliegende

Abtheilung können daher nur diejenigen aufgenommen werden, welche ihrer Zusammensetzung nach zu den Kohlehydraten gehören und auch in anderen Beziehungen sich den Gliedern dieser Gruppe anschließen. Etwas Allgemeines, außer daß sie, was ja ihre Wirkung auf das Geschmacksorgan wesentlich bedingen hilft, sämmtlich in Wasser löslich sind, läßt sich von ihnen nicht weiter aussagen. Einzelne derselben stehen nach ihrem Vorkommen und ihrer physiologischen Bedeutung der Stärke oder dem Dextrin näher als andere von ihnen; einige bieten in chemischer Beziehung Eigenthümlichkeiten dar, wodurch sie sich von anderen ihrer engeren Gruppe weiter entfernen als von nicht süß schmeckenden Kohlehydraten. Einige sind der alkoholischen Gährung fähig, andere entweder gar nicht oder nachdem sie zuvor eine gewisse chemische Einwirkung erfahren haben. Während einzelne zu den verbreitetsten Stoffen in der Pflanzenwelt gehören, ist das Vorkommen anderer ein beschränktes und untergeordnetes.

Der Rohrzucker, Saccharose, $C_{12} H_{22} O_{11}$.

§. 162. Der aus dem Zuckerrohr gewonnene Zucker ist vollkommen identisch mit demjenigen, welchen die Runkelrüben liefern. In diesen Pflanzen kommt er schon fertig gebildet vor. Die Darstellung desselben, so complicirt sie auch dem Laien erscheinen mag, ist daher eine bloße Abscheidung aus dem Pflanzensafte. Auch im Zuckerahorn, in der manna-liefernden Tamarix gallica und wahrscheinlich im Safte mancher anderen Bäume (jedoch z. B. nicht der Birke) ist dieselbe Zuckerart enthalten. Außerdem findet sie sich noch in vielen anderen Pflanzen. Rohrzucker ist der süßschmeckende Bestandtheil der Nektarien in den Blüthen. Außer dem Zuckerrohr ist er in dem Stengel auch noch mancher anderen Pflanzen aus der Familie der Gräser enthalten, z. B. im Halme des Getreides vor und während der Blüthe, im Mais und dem für die Zuckerfabrikation bereits in Betracht gezogenen Holcus saccharatus oder Sorghum saccharatum. Er findet sich ferner im Fleische gewisser Kürbisvarietäten, im Safte von Astragalus glycyphyllos in den Mohrrüben, Pastinaken, in den Blüthenkolben der Cocospalme, in einigen mehligen Früchten vor der Reife, z. B. den grünen Erbsen ꝛc. ꝛc. — Die Leichtigkeit, womit Säuren, selbst verdünnte Lösungen und bei gewöhnlicher Temperatur, auf den Rohrzucker einwirken, indem sie ihn in Fruchtzucker umwandeln, schließt die Gegenwart desselben in allen sauren Pflanzensäften aus. Wir dürfen daher schon von vornherein erwarten, daß der süße Geschmack saurer Früchte von einer anderen Zuckerart herrührt. — In einer und derselben Pflanze kann das eine Mal reichlich Zucker vorhanden, unter anderen Verhältnissen jedoch derselbe sehr vermindert sein oder ganz fehlen. Die ungenügende Beobachtung dieses Umstandes hat zu vielen gänzlich vereitelten Zuckerfabrikations-Unternehmungen Veranlassung gegeben, und umgekehrt hat man durch sorgfältige Berücksichtigung aller darauf bezüglichen Verhältnisse, so weit sie beherrscht werden konnten, namentlich bei

der Runkelrübenzuckerfabrikation, Resultate erzielt, welche alle früheren Erwartungen weit übertrafen. Nach den Beobachtungen, welche Schulze an Sorghum saccharatum anstellte, enthielt der Saft in dem Stengel dieser während des Sommers 1854 in einem Garten zu Rostock angebauten Pflanze, als sie eine Höhe von 3 Fuß erreicht hatte, noch gar keinen Zucker. Derselbe zeigte sich zuerst im Anfang des Augustmonates, nachdem bereits 5 Internodien entwickelt waren und zwar in dem untersten derselben. Nach und nach stellte er sich auch in den folgenden Internodien von unten aufwärts ein, jedoch so, daß die oberen immer weniger als die unteren enthielten. Als die Blüthenrispe sich zeigte, kurz vor dem Eintritt des Frostes, war der Zuckergehalt in dem Safte der untersten Internodien gestiegen und es konnte auch krystallisirbarer Zucker daraus dargestellt werden, während die obersten Internodien zu viel von einem schleimigen, die Krystallisation verhindernden Stoffe beigemischt enthielten, um die mittelst des Polarisationsapparates zu kaum 2 Proc. des Saftes gefundene Zuckermenge krystallinisch abscheiden zu können. Nach solchen Versuchen mußte die Hoffnung, daß das norddeutsche Klima die Cultur dieser Pflanze für den Zweck der Zuckerfabrikation gestatten würde, aufgegeben werden. Gleichwie die klimatischen Bedingungen, so sind auch die Bodenverhältnisse und die Art der Düngung von großem Einfluß. Dies hat sich besonders bei den Runkelrüben gezeigt und es sollten daher Fabrikationsunternehmungen nicht eher ins Leben gerufen werden, als bis der unter den gegebenen Verhältnissen sicher erreichbare Zuckergehalt der Rübe festgestellt ist.

Nach der Art, wie der Rohrzucker in den Pflanzen auftritt und wieder verschwindet, dürfen wir ihn für einen von denjenigen Stoffen halten, welche aus den organischen Erzeugnissen der Blattthätigkeit angesammelt werden, um in einer folgenden Vegetationsperiode zu neuen Stoffentwickelungen als leicht assimilirbares Material zu dienen. Er hat also dieselbe Bedeutung als Reservestoff wie in anderen Gewächsen die Stärke und das in dieser Beziehung von der Stärke Gesagte hat auf ihn in der Hauptsache Anwendung. Ebenso schließt er sich derselben an in seinem Werthe als Nahrungsstoff für den menschlichen und thierischen Organismus.

§. 163. Darstellung. Die größte Menge alles verbrauchten Zuckers liefert bis jetzt noch das Zuckerrohr (Saccharum officinarum). Als wildwachsende Pflanze in Indien, an den Ufern des Euphrat war es schon den Alten bekannt, und viele tropische Länder der alten Welt können als seine Heimat angesehen werden. Durch die Araber wurde es zu Anfang des 13. Jahrhunderts nach Aegypten, Malta (davon der Name Melis-Zucker, Saccharum melitense) und Sicilien gebracht und kam von da im 15. Jahrhundert nach den canarischen Inseln. Nach der Entdeckung Amerikas verbreitete sich sein Anbau nach Westindien und dem übrigen tropischen Amerika. Nach Analysen von O. Popp enthält das Zuckerrohr nach Entfernung der Blüthen folgende Mengen von Zucker und anderen Bestandtheilen:

Zuckerrohr von	Martinique u. Guadeloupe	von Cairo	von Ober-Aegypten
Wasser	72,22	72,15	72,13
Rohrzucker	17,80	16,00	18,10
Reducirender Zucker	0,28	2,30	0,25
Cellulose	9,30	9,20	9,10
Salze	0,40	0,35	0,42

Unter den mehreren Varietäten, welche von Zuckerrohren existiren, ist das Otahaitische durch die größte Ergiebigkeit ausgezeichnet. Es erreicht durchschnittlich eine Höhe von 10 bis 15 Fuß. Die Cultur geschieht durch Auspflanzen von Stecklingen (Stengelgelenken) in Entfernungen von $1^1/_2$ bis 3 Fuß in gut getrocknetem, tiefgrundigem Boden. Nach 11 bis 16 Monaten, mit dem Eintritt der Blüthenentwickelung, wenn der Stengel anfängt gelb zu werden und die unteren Blätter bereits abgestorben sind, ist der Zuckergehalt am größten und man schreitet dann alsbald zur Ernte, indem man das Rohr dicht über dem Boden abschneidet und vor dem Auspressen das Blüthenbüschelende entfernt. Aus dem in der Erde bleibenden Wurzelende entwickeln sich alsbald neue Triebe und man kann von einer Pflanzung 5 Ernten hinter einander nehmen. Die Gewinnung des Saftes aus dem Rohre geschieht durch zu einem Quetschwerk mit einander verbundene senkrecht stehende canellirte Walzen. Die Quantität des Saftes (Wasser und lösliche Stoffe) in dem reifen Zuckerrohr beträgt ungefähr 40 Procent, und das Verhältniß des Wassers zu dem Zucker in dem Safte ist bei mittelguter Qualität 4,5 zu 1 oder der Zuckergehalt des ganzen Rohres 16 Procent. Es gilt schon als gute Ausbeute, wenn $^4/_5$ des in dem Rohre enthaltenen Saftes durch Auspressen gewonnen werden. Das ausgepreßte Rohr wird getrocknet und dient als Feuerungsmaterial, besonders zum Heizen der Siede- und Abdampf-Kessel. Außer dem Zucker enthält der Saft hauptsächlich eiweißartige Substanzen und Salze gelöst und außerdem ist der abgepreßte Saft noch durch Chlorophyll, Schleim und Theile vom Marke des Stengels verunreinigt. Der Zucker findet sich darin nur in krystallisirbarer Form; diese ihm zu erhalten, ist eine Hauptrücksicht, welche man bei der weiteren Behandlung des Saftes zu nehmen hat. Zwei Umstände wirken hauptsächlich auf den Verlust der Krystallisirbarkeit: die bei der vorhandenen hohen Lufttemperatur große Neigung des Saftes, unmittelbar nach dem Auspressen sauer zu werden, indem die eiweißartige Substanz zu einem Ferment wird, welches einen Theil des Zuckers in Milchsäure verwandelt; und die beim Verdampfen des Saftes lange andauernde Einwirkung der Siedetemperatur auf die Zuckerlösung. Der Säuerung wird umsomehr vorgebeugt, je schneller der Saft nach dem Auspressen verarbeitet wird, indem schon durch einmaliges Aufkochen das Ferment zerstört wird. Die andere nachtheilige Wirkung wird vermindert durch möglichste Beschleunigung des Abdampfens. In dem Maße, wie die Zeit zwischen dem Auspressen und dem Aufkochen sich verlängert, bildet sich freie Säure, welche, wenn sie nicht vor dem Aufkochen durch Zusatz von Kalkmilch neutralisirt wäre, einen großen Theil des Zuckers unkrystallisirbar machen würde. Der Kalk trägt zugleich dazu bei, durch

Ausscheidung schleimiger Substanzen den Saft zu klären. Gemeinschaftlich mit den durch den Kalk gefällten Substanzen scheidet sich das durch Kochen gerinnende Eiweiß aus. Letzteres, indem es die suspendirten festen Stoffe mechanisch einschließt, befördert wesentlich die klärende Wirkung dieses Processes, welche man die Läuterung nennt. Aus dem Läuterkessel gelangt der abgeklärte Saft in die Abdampfpfanne und wird hier so weit verdampft, bis der Zucker beim Erkalten krystallinisch erstarren kann. Dies geschieht in besonderen Behältern, in welchen man die Zuckermasse, um eine kleinkörnige und gleichmäßige (gestörte) Krystallisation zu bewirken, nach 24stündigem Stehen umrührt, bis das Krystallkorn sich entwickelt hat. Durch Oeffnen der Löcher am Boden der Krystallisationsgefäße giebt man dem Syrup, d. i. der concentrirten Lösung des unkrystallinisch gewordenen und zum Theil noch weiter veränderten, auch noch Salze und anderweitige lösliche Bestandtheile des ursprünglichen Saftes einschließenden Zuckers, Gelegenheit abzufließen, so weit er nicht durch Adhäsion zwischen den Zuckerkrystallen zurückgehalten wird. Da der Syrup immer erhebliche Mengen einer Lösung unveränderten Zuckers beigemischt enthält, so kann man, um diesen nicht verloren gehen zu lassen, ihn wieder mit verarbeiten. Nach dem Ablaufen des Syrups trocknet man den Zucker, verpackt ihn in Körbe, Fässer oder Kisten und sendet ihn als Rohzucker oder Farinzucker nach Europa. Hier wird er der Raffination unterworfen durch eine Reihenfolge von Proceduren, welche in der Hauptsache dieselben sind, wie die bei der Runkelrübenzuckerfabrikation in Anwendung kommenden. — Ueber den Ertrag an Zuckerrohr von einer bestimmten Bodenfläche und die Ausbeute an Zucker macht Boussingault folgende Mittheilungen: In den französischen Colonien beträgt die mit Zuckerrohr bebaute Bodenfläche gegen 50,000 Hektaren, der Ertrag einer Ernte an Zuckerrohr 25,000 Kilogramm pro Hektare, und die durchschnittliche Ausbeute an Zucker 7,5 Proc. vom Gewichte des Zuckerrohres. Dies giebt pro Hektare eine Produktion von 1875 Kilogramm Zucker, oder pro Magdeb. Morgen circa $9^2/_3$ Centner.

§. 164. Zucker aus Runkelrüben. Der Berliner Chemiker Marggraf wies zuerst 1747 die Gegenwart krystallisirbaren Zuckers in der Runkelrübe nach und lehrte seine Darstellung. Sein Nachfolger im Amte als Mitglied der Berliner Akademie der Wissenschaften, Achard, nahm 1786 den Gegenstand wieder auf, und verfolgte ihn weiter, so daß er später auf dem Gute Kunre in Schlesien die Fabrikation des Zuckers aus der schlesischen weißen Runkelrübe im Großen versuchte. Die Bemühungen Anderer für denselben Gegenstand (u. A. v. Koppy auf Krayn in Schlesien, Nathusius auf Althaldensleben) blieben vereinzelt, bis durch die Continentalsperre ein erneuerter und mächtiger Anstoß gegeben wurde, das Problem in größerem Umfange auszubeuten, besonders in Frankreich. Nach Aufhebung der Continentalsperre wurde die Rentabilität dieser Fabrikation aber wieder zweifelhaft, und es arbeiteten nur wenige Fabriken fort, bis zu Anfang der dreißiger Jahre im Anschluß an die Entwickelung anderer landwirthschaftlich-technischen Gewerbe, welche

darauf gerichtet waren, die damals so sehr wohlfeilen Bodenerzeugnisse durch technische Verarbeitung höher auszubeuten, jener Fabrikationszweig einen neuen Aufschwung bekam, und namentlich auch in Deutschland allenthalben Fabriken entstanden. Dieselben arbeiteten im großen Maßstabe mit vervollkommneten mechanischen und chemischen Hülfsmitteln, und der bedeutende Gewinn, welchen sie gewährten, reizte zu immer größeren und vermehrten Unternehmungen dieser Art, so daß die unter günstigen Bedingungen arbeitenden und gut geleiteten Fabriken selbst die nach und nach erhöhte Besteuerung ertragen und mit Vortheil fortbestehen konnten.

Die Zuckerrübe (Beta cycla) ist die durch Cultur fleischig verdickte Wurzel einer im südlichen Europa am Meeresstrande wild wachsenden Pflanze aus der Familie der Chenopodiaceen. Unter den vielen Varietäten, welche von ihr existiren, sind einige in besonderem Grade durch Zuckergehalt ausgezeichnet, und nach Maßgabe des vermehrten Zuckers treten bei derselben die anderen der Abscheidung des Zuckers hinderlichen Bestandtheile mehr zurück, so daß sie sich in dieser doppelten Beziehung zur Zuckerfabrikation empfehlen. Die weiße schlesische Rübe, besonders diejenige mit liegenden Blättern, und verwandte Arten, z. B. die Quedlinburger Rübe mit röthlichem Anfluge, welche 14 Tage eher reif wird als übrige Rübensorten, haben sich als die besten bewährt; den größten Zuckergehalt zeigt die Imperialrübe. Man sorgt bei der Cultur der Zuckerrübe dafür, daß sie sich als zweijährige Pflanze entwickelt, im ersten Jahre also nicht in Samen schießt, sondern alle assimilirbaren Stoffe, welche durch die Blattthätigkeit erzeugt werden, in der Wurzel ablagert. Läßt man sie im zweiten Jahre Samen tragen, so dient der Zucker nebst dem übrigen Zellinhalte der Rübe zur Ernährung der neuen Organe und Ausbildung des Samens. Als der günstigste Boden für die Zuckerrübencultur gilt ein in aller Kraft und Cultur stehender tiefgrundiger milder humoser Lehmboden, in freier sonniger, aber nicht zu trockener Lage, durchaus frei von Säure und stagnirender Nässe, drainirt oder von Natur mit durchlassendem Untergrunde. Bei seiner Bearbeitung ist besonders darauf zu halten, daß er von Unkräutern befreit, möglichst klar und dabei tief mürbe wird. Im Magdeburgischen vermeidet man frischen Dünger. Die Rübe findet dort ihre Stelle hinter einer, womöglich mit Stallmist gedüngten Vorfrucht. Der Boden erfährt dort folgende Behandlung: Gleich nachdem die Vorfrüchte abgeerntet sind, wird er flach umgepflügt und geeggt, und überhaupt dafür gesorgt, daß die Unkrautsamen bald keimen. Sodann wird ihm mit entsprechend construirtem Pfluge eine 12 Zoll tiefe rauhe Furche gegeben, in welcher er den Winter über liegen bleibt. Im Frühjahr, sobald er hinreichend abgetrocknet ist, um sich krümeln zu lassen, klärt man ihn mit kleinen durch Menschen gezogenen Eggen, harkt ihn mit eisernen Rechen ab, walzt ihn dann mit Handwalzen und theilt ihn durch einen Reihenzieher in Quadrate, deren Ecken die Saatlöcher bezeichnen. Je nach der Bodenkraft sind die Reihen schmaler oder breiter, aber nicht unter 12 und nicht über 18 Zoll. War die Bodenoberfläche im Frühjahr zu hart geworden, so muß sie vor dem Eggen und Harken mit geeigneten Instru-

menten flach bearbeitet werden. Der Aufwand an Samen ist verhältnißmäßig groß: er beträgt 12 bis 14 Pfd. pro Magdeb. Morgen. Dies rechtfertigt sich dadurch, daß erfahrungsmäßig die in dichten Büscheln zusammenstehenden jungen Pflanzen bei der ersten Entwickelung kräftiger wachsen und äußere nachtheilige Einwirkungen besser überwinden als einzelnstehende. Das Legen des Samens geschieht, sobald die Erde genug erwärmt ist, um ein rasches Keimen erwarten zu lassen (in der Provinz Sachsen zwischen dem 10. April und 10. Mai). Sind die Pflanzen so weit entwickelt, daß sie sich verziehen lassen, so werden die überflüssigen entfernt, so daß in jeder durch den Reihenzieher vorgezeichnet gewesenen Stelle nur eine, nämlich die möglichst kräftige, stehen bleibt. Während des fortgesetzten Wachsthums findet ein mindestens viermal wiederholtes Behacken statt, sowohl um das Unkraut zu zerstören, als um den Boden der Einwirkung der Atmosphäre zugänglicher zu machen. Die Einerntung beginnt von Mitte September an, wenn die untern Blätter abwelken, und setzt sich fort bis gegen Ende October. Es dienen dabei zum Ausheben geeignete Instrumente; die anhängende Erde wird von den Rüben abgeklopft und die Blätter abgeschnitten. — Die zum Samentragen für das nächste Jahr bestimmten Rüben werden besonders ausgesucht. Sie sollen glatt, spindelförmig, zwischen $^1/_4$ und $^1/_2$ Kilogramm schwer, das Fleisch fest, aber nicht holzig, der Kopf nicht grün sein. Als durchschnittlich erreichbaren und befriedigenden Ertrag rechnet man 150 bis 160 Centner pro Magdeb. Morgen. Hiernach berechnet sich bei der Annahme einer Zuckerausbeute von $7^1/_2$ Procent ein mindestens eben so günstiges Resultat, wie für die Produktion des Zuckers aus dem Zuckerrohre. Die Aufbewahrung der zur Zuckerfabrikation bestimmten Rüben geschieht in langen, etwa 6 Fuß breiten Miethen, worin sie 3 bis 4 Fuß hoch aufgeschichtet, und zuerst $1^1/_2$, später 3 Fuß dick mit Erde bedeckt werden; wenn es nöthig erscheint, legt man bei starkem Froste noch Stroh oder Mist auf. — Während der Aufbewahrung müssen die Rüben vor Frost, Fäulniß und vor der Neigung zum Keimen geschützt sein. Zu den beiden letzteren Fehlern werden sie schon dadurch disponirt, daß sie nach dem Herausnehmen aus der Erde an Luft und Sonne lagen. — Die äußerlich erkennbaren Eigenschaften einer guten Rübe sind: 1. mittlere Größe; nämlich das Gewicht soll nicht unter $^1/_2$ und nicht über 3 Pfund betragen, da kleinere Rüben, abgesehen von dem geringen Ertrage, die Verarbeitung erschweren, größere ärmer an Zucker sind, und sich schlechter conserviren; 2. gleichförmige Gestalt; der gabelspaltige Wuchs erschwert die Reinigung und das Reiben und giebt viel Abfall; 3. kleine Blattkrone; sie ist ein Zeichen, daß die Rübe nicht aus der Erde herausgewachsen war, was den oberen Theil holziger macht und auf die gute Beschaffenheit des Saftes zurückwirkt. Da die Krone vor der Verarbeitung abgeschnitten wird, so vergrößert sie dadurch schon den Verlust; 4. dichtes festes Fleisch, als Zeichen größerer Haltbarkeit und zuckerreicheren Saftes.

Die Zusammensetzung der Zuckerrübe ist je nach der Varietät, dem Klima, dem Boden, der Cultur und Düngung den größten Schwankungen unterworfen, und jeder dieser Faktoren kann wiederum je

nach den übrigen Bedingungen sehr verschieden wirken. So scheint es namentlich, als ob ein an löslichen Salzen und an Stickstoff reicherer Dünger von sehr ungleichem Einflusse auf die Verminderung des Zuckergehaltes sein könne, und es widersprechen sich daher die Angaben der Fabrikanten verschiedener Länder in dieser Beziehung so, daß man veranlaßt sein muß, bei neuen Unternehmungen nur die unter genau denselben klimatischen und sonstigen Verhältnissen gemachten Culturerfahrungen für maßgebend zu halten. Die Qualität der Rüben ist für das Bestehen einer Fabrik die erste Lebensfrage, und es sollte niemals zur Anlegung derselben geschritten werden, bevor sichere Garantien deshalb gewonnen sind. Die Rübenzuckercultur hat in Bezug auf den vermehrten durchschnittlichen Zuckergehalt der Rüben überraschende Fortschritte gemacht, so daß wir die Menge der trockenen Substanz guter Rüben zu 20 Proc. annehmen können (während man früher nicht mehr als 15 Proc. rechnete). Diese vertheilen sich auf die Hauptbestandtheile so, daß auf den Zucker 13 Proc., auf die unlöslichen Stoffe (Pektose und Pflanzenfaser) 5 Proc., und die übrigen 2 Proc. auf Salze, Eiweiß und andere lösliche Substanzen kommen. Unter den letzteren befinden sich verschiedene organische Verbindungen, welche sich nicht genauer chemisch charakterisiren, sondern nur nach gewissen oberflächlichen Merkmalen unterscheiden lassen, nämlich ein saponinähnlicher Stoff, welcher kratzend schmeckt, ein anderer, welcher den eigenthümlichen Rübengeruch bedingt, ein dritter, welcher die Ursache ist, daß der Saft an der Luft sehr rasch sich trübt und eine dunkle Färbung annimmt, ferner stickstoffhaltige Substanzen, welche sich vom Eiweiß dadurch unterscheiden, daß sie beim Erhitzen nicht gerinnen, und welche theils durch Kalk, theils durch Bleiessig fällbar sind und sich durch Kochen mit Kalk unter Ammoniakentwickelung zersetzen. An bekannten organischen Verbindungen ist noch eine kleine Menge Fett zu nennen. Die Salze, zusammengenommen etwa 1 Procent, sind die gewöhnlich in den Pflanzen vorkommenden (Kali ist prävalirend). — Zur Werthsbestimmung der Zuckerrüben mittelst chemischer Untersuchung wird es sich vorzugsweise um die Feststellung der Menge trockener Substanz und des Zuckergehaltes handeln. Erstere Substanz erfährt man am besten auf folgende Weise: die nach Abtrennung der Fasern und der Blattkrone durch Abbürsten gereinigte Rübe wird gewogen, darauf in schmale Scheiben geschnitten, diese an einen Faden gereiht und mittelst desselben in einem Trockenraume oder in der Nähe eines geheizten Ofens aufgehängt, bis sie sich nicht mehr feucht anfühlen, die Austrocknung sodann in einem Luft- oder Oelbade bei 110° vollendet, und der Rückstand gewogen. Schwieriger ist die Ermittelung des Zuckergehaltes. Zu den zuverlässigsten und leicht ausführbarsten Methoden gehört die Gährungsprobe und die Prüfung mit dem Polarisationsapparate, während diejenige Prüfung, welche sich auf Ermittelung des specifischen Gewichtes des Saftes gründet, wegen der in dem Safte enthaltenen anderen Stoffe außer dem Zucker nur annähernd richtige Resultate giebt. — Die Gährungsprobe gründet sich darauf, daß 100 Theile Zucker, indem sie der alkoholischen Gährung vollständig unterliegen, dabei genau in 51,46 Theile

Kohlensäure und 48,54 Alkohol zerfallen. Indem die Kohlensäure aus der gährenden Flüssigkeit entweicht, erleidet das Gemisch eine entsprechende Gewichtsverminderung. Es bleibt zwar ein der Flüssigkeit ungefähr gleiches Volum Kohlensäure gelöst, deren Gewicht compensirt sich aber annähernd gegen das mit der entweichenden Kohlensäure verdampfende Wasser. Ferner darf man, mit Rücksicht darauf, daß etwas Zucker der Verwandlung in Kohlensäure und Alkohol entgeht, indem er sich zu Milchsäure umsetzt, anstatt 51,46 Proc. Kohlensäure genau die Hälfte vom Gewichte des Zuckers rechnen. War daher das Gefäß mit dem zur Gährung angesetzten Gemisch vor Beginn der Gährung gewogen, und wägt man es nach beendigter Gährung wieder, so entspricht der beobachtete Gewichtsverlust einem doppelten Gewichte Zucker. Der Versuch wird auf folgende Weise ausgeführt: man zerreibt ungefähr 1 Kilogr. Rüben auf einer Haudreibe, preßt den Brei durch ein reines trockenes Tuch und mischt dem in einem reinen Glasgefäße aufgefangenen Safte sogleich 15 Tropfen Schwefelsäure bei. Letztere soll das Schleimigwerden des Saftes verhindern, und unterstützt die der Gährung vorausgehende Umwandlung des Rohrzuckers in den eigentlich erst gährungsfähigen Fruchtzucker. In eine zugleich mit dem später aufzusetzenden undicht schließenden Korke tarirte Flasche, welche 2 Eßlöffel breiige Hefe enthält, bringt man nun genau 200 Gramm des Rübensaftes, und läßt die Flasche dann in einem warmen Zimmer stehen, bis man keine Kohlensäureentwickelung mehr bemerkt. Je 1 Gramm Gewichtsverlust, welchen sie erlitten hat, entspricht 1 Procent Zucker. Der Uebelstand, daß dieser Versuch eine lange Zeitdauer in Anspruch nimmt, wird dadurch ausgeglichen, daß er ohne wesentlich vermehrte Mühe gleichzeitig mit mehreren Proben desselben Saftes angestellt werden kann, um durch diese Controle größere Sicherheit darzubieten. — Weit gebräuchlicher ist die Benutzung des Polarisationsapparates (vergl. pag. 63) und sie ist für den, der im Besitze eines guten Instrumentes dieser Art und in dessen Handhabung geübt ist, unstreitig das leichteste Mittel, den Zuckergehalt eines Rübensaftes mit annähernd großer Genauigkeit zu erfahren. Der einzelne Experimentator thut wohl, sich auf den Gebrauch des ihm zu Gebote stehenden Apparates zuerst mit reinen Zuckerlösungen, deren Concentration ihm möglichst genau bekannt ist, einzuüben. Soll Rübensaft untersucht werden, so muß man denselben zuvor durch Vermischen mit Bleiessig (dargestellt, indem man in einer Flasche 6 Theile Bleizucker und 3 Theile schwachgeglühte und sodann fein zerriebene Bleiglätte mit 20 Theilen Wasser übergießt, das Gemenge oft umschüttelt und in gelinder Wärme stehen läßt) klären und entfärben. 10 Raumtheile Saft vermischt man innig mit genau 1 Raumtheil Bleiessig, läßt das Gemisch einige Zeit mit der Luft in Berührung, und schüttelt es unterdeß öfter um, filtrirt es darauf durch ein trockenes Filter in ein trockenes Glas. Zu den Graden, welche der Polarisationsapparat anzeigt, addirt man $^1/_{10}$ derselben hinzu, um die durch den Bleiessig bewirkte Verdünnung zu compensiren. Beträgt der abgelesene Drehungswinkel z. B. 16 Grade, so müßte man 1,6 Grad hinzuaddiren. Nach der von Mitscherlich

angegebenen Construction des Apparates entsprechen 17,6 Grade einer Drehung nach rechts 12¼ Procent Zucker. Zu genauen Versuchen (und dies gilt namentlich für Zuckerlösungen von unter 10 oder über 20 Proc.) muß das specifische Gewicht noch besonders mit berücksichtigt werden: der auf ein bestimmtes Volumen, z. B. für 100 Cubikcentimeter, ermittelte Zuckergehalt ist durch das specifische Gewicht der Flüssigkeit zu dividiren, wenn die gefundene Zahl Gewichtsprocente derselben Flüssigkeit ausdrücken soll. Gebräuchlicher als der Mitscherlich'sche Apparat ist jetzt das Saccharometer von Soleil-Ventzke, ein complicirter Polarisationsapparat, dessen Grade aber unmittelbar Gewichtsprocente Zucker angeben.

Bei reinen Zuckerlösungen drückt das specifische Gewicht die Zuckerprocente nach der bereits pag. 93 mitgetheilten Balling'schen Tabelle aus. Dabei ist in Bezug auf den Gebrauch dieser und anderer ähnlicher Tabellen daran zu erinnern, daß die Ermittelung des specifischen Gewichtes bis zur vierten Decimalstelle zu den größten physikalischen Schwierigkeiten gehört, und daß die mit den gewöhnlichen Hülfsmitteln gefundenen Zahlen der dritten Decimalstelle nicht einmal mehr reelles Zutrauen verdienen. Bei der Prüfung von Zuckerrübensaft werden die Angaben der Tabelle um so zutreffender den Zuckergehalt bezeichnen, je weniger sich anderweitige lösliche Stoffe neben dem Zucker in dem Safte befinden. Hätte man z. B. das specifische Gewicht 1,07 gefunden, welches bei einer reinen Zuckerlösung 16 Proc. Zucker bedeutet, so könnte man davon 2 Proc. für Salze ꝛc. rechnen, und den wirklichen Zuckergehalt zu 14 Proc. annehmen. Einmal aber ist die Voraussetzung, daß 2 Procent, in diesem Falle also 1/7 des Zuckers, für andere lösliche Stoffe zu rechnen sind, nur ganz ungefähr zutreffend, oft sogar sehr wenig begründet; und sodann erhöhen andere lösliche Stoffe das specifische Gewicht nicht in demselben Verhältnisse wie der Zucker.

Die Darstellung des Zuckers aus den Rüben gründet sich zunächst darauf, daß die löslichen Stoffe der Rüben von den unlöslichen getrennt werden. Dies kann sowohl durch Auspressen wie durch Auslaugen (Maceriren, Diffusion) geschehen; beides erfordert aber eine vorausgegangene entsprechende Zerkleinerung der Rüben, da der Saft von Zellen, die unter einander zu einem dichten Gewebe verbunden sind, eingeschlossen ist, und durch Druck nicht anders zum Ausfließen zu bringen ist, als nach vorausgegangener Zerreißung der Zellwandungen, von extrahirenden Flüssigkeiten aber auch nicht aufgenommen werden kann, wenn diese selbst nicht in Zellen eindringen können. Das bisher verbreitetere Fabrikationsverfahren ist dasjenige, wobei der Saft durch Zerreiben und Auspressen der zuvor gewaschenen Rüben gewonnen wird; in neuerer Zeit wird dies Verfahren immer mehr durch das sogenannte Diffusionsverfahren verdrängt. Auf die Operation der Saftgewinnung folgen der Reihe nach das Läutern des Saftes, das Eindampfen desselben bis zu einem gewissen Concentrationsgrade, das Filtriren durch Kohle, das fernere Verdampfen dieses Filtrates oder sogenannten Klärsels, die Krystallisation des Zuckers, das Formen und Auswaschen (Decken) der Krystallmasse, endlich das Trocknen. Das Waschen und Zerreiben geschieht durch ähnliche mechanische

Hülfsmittel, wie sie bereits für die Kartoffelstärkefabrikation beschrieben sind, das Waschen also durch die Champonnais'sche Lattentrommel, das Reiben durch die mit Sägeblättern besetzte Thierry'sche Reibmaschine. Die Waschtrommel verarbeitet bei 12 Fuß Länge und $3\frac{1}{2}$ Fuß Durchmesser täglich 1000 Centner Rüben. Sogleich nach dem Waschen werden die Rüben durch Händearbeit mittelst Messer von den Köpfen, den fauligen und holzigen Stellen befreit. Aus den so gereinigten Rüben wird nun der Saft nach folgenden Methoden gewonnen:

1. Durch Auspressen. Die Rüben werden auf der schon genannten Reibe zerrieben. Bei der Reibmaschine dienen zum Vorschieben der Rüben gegen den Reibcylinder die von der Maschine mit in Thätigkeit gesetzten sogenannten Poussoirs, deren drückende Wirkung durch angehängte Gewichte modificirt werden kann. In vielen Fabriken läßt man während des Zerreibens der Rüben einen schwachen Wasserstrahl auf die Reibe aufffließen, indem man dadurch einen feineren Brei erhält, die nachtheilige Erwärmung des Breies verhütet, und die Ausbeute an Zucker vermehrt, und diese Vortheile für überwiegend hält gegen den Nachtheil, der aus der Verdünnung des Saftes erwächst. Eine einfache Reibe von 22 bis 24 Zoll Durchmesser und 13 Zoll Breite des Reibcylinders kann bei 800 bis 900 Umdrehungen in der Minute in 24 Stunden 600 Centner Rüben verarbeiten. Als durchschnittlicher Aufwand an Maschinenkraft für den Betrieb der Reiben und Pressen kann für je 100 Centner täglich verarbeiteter Rüben bei dem Gebrauche von Dampfmaschinen 1 Pferdekraft, für einen größeren Betrieb (über 500 Centner täglich) weniger, für einen kleineren mehr gerechnet werden. — Zum Auspressen des Breies dienen hydraulische Pressen mit stehendem Cylinder und zwei Druckpumpen von gleichem Cylinder. Die Beschickung der Presse geschieht so, daß man den Brei in Säcke füllt oder in (am besten wollene) Tücher einschlägt, und auf der Preßplatte 26 bis 50 solcher eingeschlagenen Breiportionen, jede von der anderen durch Weidengeflechthorden oder Eisenblechtafeln getrennt, gleichmäßig über einander schichtet. Jede Pressung dauert etwa 15 Minuten. Einer Reibe entsprechen 3 Pressen, 2 zum Vor-, eine zum Nachpressen, jene mit 8- bis 9zölligen, die dritte mit 10zölligem Preßkolben. Die Hebkraft, mit welcher der Preßkolben arbeitet, ist ungefähr gleich einem Drucke von 2- bis 300,000 Pfund. Der ausgepreßte Saft fließt herab auf die Preßplatte, von wo aus er in eine an ihrem Umfange befindliche Rinne und von da durch einen Schlauch in den Saftbehälter oder unmittelbar in die Scheidepfannen geleitet wird. Die Preßkuchen werden nach dem ersten Pressen mit Wasser angefeuchtet und einer zweiten Pressung unterworfen. Die Ausbeute an Saft beträgt ungefähr 80 Procent vom Gewichte der Rüben, hängt ab zunächst von der Qualität der Rüben, sodann von der Feinheit des Breies und von der Menge Wasser, welche beim Reiben aufloß, und besonders auch von der Leistung der Presse. Das abgepreßte Rübenmark dient als Viehfutter. Es enthält 33 bis 35 Procent trockene Substanz, und kann seinem Futterwerthe nach mindestens dem $1\frac{1}{2}$fachen Gewichte Rüben gleichgesetzt werden. Es läßt sich in ge-

mauerten Behältern oder in Miethen zusammengetreten bis zum Sommer hin aufbewahren, ohne durch die alsbald eingetretene Säuerung an Werth zu verlieren. — Wegen der großen Neigung des Saftes, sobald er mit der Luft in Berührung gekommen ist, sich zu verändern, namentlich zu säuern, muß die Verarbeitung desselben möglichst beschleunigt werden. War er erst der Siedetemperatur unterworfen, so ist das Ferment getödtet. Reibe, Pressen und Preßtücher, überhaupt alle Theile, welche mit rohem Rübenbrei oder Saft in Berührung kommen, sind daher täglich mindestens einmal sorgfältigst abzuwaschen, wobei man Kalkwasser als säuretilgendes Mittel zu Hülfe nimmt.

2. Durch Ausschleudern. Dies Verfahren beruht in der Anwendung der später noch näher zu erwähnenden Centrifugen. Der ausgepreßte Brei kommt zuerst unverdünnt in die Schleudern; der Rückstand wird später noch zweimal mit Wasser angerührt und ebenso behandelt, wobei der so erhaltene dünnere Saft zweckmäßig zur Maceration von zuckerreicherem Rübenbrei verwandt wird. Man hat auf diese Weise bis zu 87,45 Procent Saft aus den Rüben erhalten.

3. Das Macerationsverfahren, zuerst von Matthieu de Dombasle in Anregung gebracht. Hiernach werden die Rüben in feine Scheiben geschnitten; eine Anzahl Gefäße sind mit den Rübenschnitten gefüllt so aufgestellt und werden so gehandhabt, daß kochendes Wasser, nachdem es den Inhalt des ersten Gefäßes extrahirt hat, in ein zweites Gefäß, von da in ein drittes und so fort abfließt, bis eine fernere Concentration des Extractes nicht erreichbar ist. Da die Flüssigkeit während der Abkühlung leicht säuert, so hat man den Extractionsapparaten eine dahin veränderte Construction gegeben, daß sie, während sie in Thätigkeit gesetzt sind, verschlossen bleiben, und die Temperatur in dem ersten auf 90° C., in den anderen auf 80° erhalten wird. Nach dem Verfahren von Schützenbach werden getrocknete Rüben der Extraction unterworfen. Die Rüben sind in fingerdicke prismatische Stücke geschnitten; das Trocknen geschieht bei 50° auf einer Art Rauchdarre, und die Extraction erfolgt mittelst kochenden Wassers in geschlossenen Cylindern, nachdem die getrockneten Rüben zuvor mit dünner Kalkmilch angefeuchtet sind. Der Vortheil dieser Maceration trockener Rüben liegt in besonderen Umständen, welche local von überwiegender Bedeutung sein können. Der Betrieb ist nicht auf die eine Hälfte des Jahres beschränkt, es kann daher mit den vorhandenen Einrichtungen und Utensilien ein weit größeres Quantum Rüben verarbeitet werden; er ist ferner nicht auf den Verbrauch von Rüben angewiesen, welche in der Nähe der Fabrik gebaut werden, und wird auch nicht dadurch beeinträchtigt, daß die Abfälle der Rüben für den Zweck der Viehfütterung unbrauchbar sind.

4. Das Diffusionsverfahren. Dasselbe verdrängt immer mehr die früheren Methoden und besteht darin, daß die in möglichst feine Streifen oder Scheiben geschnittenen Rüben mit Wasser von 50 bis 60° digerirt werden. Diese Digerirung wird verschiedene Male, und zwar mit minder warmem Wasser wiederholt. Der Zucker tritt hier durch

sogenannte Osmose aus den Zellen heraus, während Eiweißstoffe ꝛc. zurückbleiben, worin eben ein großer Vortheil dieses Verfahrens liegt.

Die Läuterung (Scheidung) des Saftes. Aus den bereits oben angegebenen Gründen ist die möglichst beschleunigte Erhitzung des Saftes bis zu der Temperatur, wobei Eiweiß gerinnt und Säuerungsfermente getödtet werden, durchaus nothwendig, wenn man nicht, wie es früher in deutschen Fabriken geschah, aber allgemein wieder aufgegeben ist, der Fermentation durch einen Schwefelsäurezusatz vorbeugen will. Bei der Läuterung combinirt man diesen Proceß des Erhitzens bis 85° C. mit dem Zusatze von Kalk, und zwar abweichend von der Läuterung des Rohrzuckersaftes in den Kolonien so, daß der Kalk erst hinzugefügt wird, nachdem die Coagulirung des Rübensafteiweißes stattgefunden hat, und während man die Erreichung der Temperatur von 85° C. möglichst beschleunigte, wird nach dem Kalkzusatze die Hitze nur allmälig bis zu einer dem Siedepunkte nahen Temperatur gesteigert. Setzt man den Kalk vorher zu, so nimmt das Coagulum eine mehr lockere und schmierige als zum Sedimentiren und Klären geneigte flockige Beschaffenheit an, indem der Kalk aus den vorhandenen Kaliumsalzen Kali frei macht, welches der Gerinnung des Eiweißes hinderlich ist, während das bereits coagulirte Eiweiß von der sehr verdünnten Kalilösung kaum afficirt wird. Das Quantum des nöthigen Kalkes ist je nach der Beschaffenheit der Rüben verschieden, und bei denselben Rüben vergrößert es sich nach der Aufbewahrungszeit. Es beträgt ungefähr 0,75 bis 1 Proc. vom Gewicht der Rüben, und läßt sich leicht durch Vorversuche im kleinen Maßstabe feststellen, indem man eine abgewogene Menge Kalk zu dünnem Brei löscht, und ausprobirt, wie viel desselben zu einem abgemessenen Volum Saft zugesetzt werden muß, um in diesem, wenn er zuvor auf 82° C. und nach dem Kalkzusatze bis nahe zum Siedepunkte erhitzt war (was im Wasserbade geschehen kann), eine rasche und vollständige Klärung zu bewirken, erkennbar daran, daß das gebildete Coagulum Neigung zeigt, sich zu Boden zu senken, und das Gemisch aufs Filter gebracht ein vollkommen klares Filtrat liefert. Der zur Läuterung dienende Kessel (die Scheidepfanne) ist so groß, um 800 bis 1000 Liter und mehr Saft aufnehmen zu können. Er hat einen halbkugelförmigen Boden, an welchen ein kupferner Mantel angeschraubt ist. In den Zwischenräumen zwischen Boden und Mantel läßt man, wenn der Inhalt der Pfanne erhitzt werden soll, Dampf einströmen, dessen Menge je nach Bedürfniß durch Stellung des Dampfhahnes regulirt werden kann. Man schließt den Hahn sofort, und läßt den Dampf aus dem Zwischenraume zwischen dem Boden und Mantel der Pfanne durch den geöffneten Lufthahn ausströmen, wenn der mit dem nöthigen Kalkzusatze versehene Saft aufzuwallen beginnt und die gebildete Schaumdecke an verschiedenen Stellen durchbrochen wird. Nachdem nun das Coagulum mit dem Kalkniederschlage sich zu einer dichten Schaumdecke und zu einem Bodensatze abgesondert hat, läßt man den Saft mittelst eines bis nahe zum Boden der Pfanne reichenden Hebers durch ein wollenes Tuch in den Saftbehälter klar ablaufen, der dann auch noch

den von Schaum und Bodensatz klar abgepreßten Rest des Saftes aufnimmt. Die durch Hitze coagulirten und durch den Kalk ausgefällten Stoffe, welche sich in dem Schaume und Bodensatze befinden, haben, sofern sich Eiweiß und sonstige stickstoffhaltige Substanzen und fast der ganze Phosphorsäuregehalt des Saftes darin befinden, einen gewissen Düngungswerth. Der geläuterte Saft ist theils von jenen Stoffen, theils von einigen unorganischen Basen (Magnesia, Manganoxydul, Eisenoxyd), theils von Oxalsäure und etwaigen anderen organischen Säuren befreit, welche, an alkalische Basen gebunden, sich vorher darin befanden, ferner von Farbstoff, wachsartigen und anderen zur Trübung des rohen Saftes beitragenden Substanzen. Die nach dem Kalkzusatze sich alsbald zu erkennen gebende Ammoniakentwickelung kann sowohl von Ammoniumsalzen, deren Säure sich mit dem Kalke verband, als von organischen Stickstoffverbindungen herrühren, welche in den geläuterten Saft übergingen und durch Kalk oder das mittelst desselben frei gewordene Alkali eine fortgesetzte Zersetzung erfahren. Unter den Substanzen, welche der geläuterte Saft neben dem Zucker noch aufgelöst enthält, befindet sich also freies Kali und Natron, Chlorkalium und Chlornatrium, schwefelsaures und salpetersaures Kalium, ein eigenthümlicher den Rübengeschmack und ein anderer die graugelbliche Färbung bedingender organischer Stoff, ferner nach Maßgabe der Umwandlung, welche vor der Läuterung in Folge entstandener Säure ein Theil des Zuckers in Fruchtzucker erfahren hatte, die Zersetzungsprodukte des letzteren, endlich eine Verbindung des Rohrzuckers mit dem überschüssig zugesetzten Kalk. Dieser Zuckerkalk ist durch Kohlensäure zersetzbar; läßt man dieselbe auf seine Lösung einwirken, so wird unveränderter Zucker und kohlensaures Calcium gebildet. Ohne Anwendung der Kohlensäure muß die Knochenkohle die Entfernung des Zuckerkalkes aus dem Safte mit übernehmen; es wird also durch die Kohlensäure der Vortheil erreicht, daß die Wirkung der Knochenkohle sich auf andere Stoffe besser concentriren kann. Man braucht daher auch nicht aus Rücksicht für die Knochenkohle darauf bedacht zu sein, durch Anwendung eines zur Scheidung eben ausreichenden Quantums Kalk die Menge des Zuckerkalkes auf ein Minimum zu beschränken. In den Fabriken, welche auf Anwendung von Kohlensäure zur Zersetzung des Zuckerkalkes eingerichtet sind, wird bei der Läuterung deshalb fast 3mal soviel Kalk verbraucht, wie ohne Benutzung der Kohlensäure. Das Verfahren weicht auch ferner darin ab, daß der geläuterte Saft nicht erst weiter concentrirt, sondern sogleich mit Kohlensäure behandelt und dann durch Knochenkohle filtrirt wird. Das Eindampfen auf 10—12° Beaumé (18—21 Grade des Saccharometers) sollte dazu dienen, die zersetzende Wirkung des Kalkes zu verlängern, dies wird aber durch die gleich bei der Scheidung angewandte größere Menge Kalk ersetzt. Die Kohlensäure wird in besonderen Apparaten erzeugt, in denen glühende Kohle mittelst hindurchgetriebener Luft verbrannt wird. Die so erzeugte Kohlensäure, welcher das von der verbrauchten Luft übrig gebliebene Stickstoffgas beigemengt ist, auf zweckentsprechende Weise mit dem geläuterten Safte in Berührung gebracht, zersetzt den aufgelösten Zuckerkalk, und kohlensaures

Calcium schlägt sich nieder. Der so durch diese sogenannte Saturation, die in verschiedener Weise geschieht, gereinigte Saft kann nun, nachdem er von diesem Niederschlage abgeklärt ist, sogleich der weiteren reinigenden Einwirkung der Knochenkohle anheim fallen. — Die Knochenkohle (s. das Nähere über dieselbe im ersten Bande) hat bisher durch kein ihr gleichwirkendes Surrogat ersetzt werden können. Wegen des ausgezeichneten Grades, in welchem sie Zuckerlösungen von verunreinigenden und namentlich die Krystallisirbarkeit des Zuckers beeinträchtigenden Beimengungen reinigt, ist sie für die Zuckerfabrikation ein unentbehrliches Hülfsmittel. Ihr Consum wird zu 10 bis 15 Procent vom Gewichte der verarbeiteten Rüben angenommen. Da sie aber nach dem Gebrauche von Neuem wirksam (wieder belebt) werden kann, indem man sie angefeuchtet auf Haufen liegen läßt, bis die von ihr absorbirten organischen Substanzen durch Fermentation zersetzt sind, darauf auswäscht und nochmals glüht, so bedarf es immer nur wieder derjenigen Ergänzung, welche dem bei der Wiederbelebung unvermeidlichen Verluste entspricht, d. i. $^1/_{10}$ bis höchstens $^1/_5$. Die Art der Anwendung der Kohle ist die, daß man den geläuterten und noch heißen Rübensaft (oder bei der Zuckerraffination die Lösung des Rohrzuckers) durch cylindrische Gefäße hindurchlaufen läßt, welche mit gekörnter Knochenkohle gefüllt sind. Diese Kohlenfilter sind 4 bis 6 Meter hoch und 0,6 bis 1 Meter weit. Sie sind hervorgegangen aus der allmäligen Vervollkommnung des Princips der Dumont'schen Filter, und werden häufig auch noch so benannt. Es sind immer mehrere derselben vorhanden, so daß bei alternirendem Gebrauche derselben die Filtration nicht unterbrochen wird. So lange die Kohle in einem Filter noch ihre Dienste thut, läuft der Saft vollkommen farblos und rein süß schmeckend ab; fängt er an gelblich gefärbt abzufließen, so kommt ein neubeschicktes Filter an die Reihe, und aus dem gebrauchten wird der rückständige Saft durch Wasser verdrängt. — Es folgt nun die Concentrirung des Saftes durch Verdampfung, eine Operation, von deren zweckmäßiger Ausführung viel abhängt, weshalb auch der Scharfsinn der Techniker auf die Construction guter Abdampfapparate besonders gerichtet gewesen ist. Die wichtigste Aufgabe dabei ist, die Verdampfung möglichst zu beschleunigen, überhaupt die Hitze auf den Saft nicht weiter einwirken zu lassen, als unumgänglich nothwendig ist. Die Erhitzung geschieht durch Wasserdämpfe, welche sich in einem am Boden der Siedepfanne liegenden Röhrensystem ausbreiten und die nöthige Spannung (erhöhte Temperatur) haben, um, indem ihre Wärme durch die Röhrenwandungen hindurch der Flüssigkeit mitgetheilt wird, diese im Kochen zu erhalten. Apparate dieser Art sind die jetzt fast allgemein in Gebrauch gekommenen länglich-viereckigen Pecqueur'schen Pfannen. War der Saft (Dünnsaft) unmittelbar nach der Läuterung durch Kohle filtrirt, so setzt man die Verdampfung fort bis auf 20° Beaumé (36 Saccharometergrade), und wiederholt dann die Filtration dieses Dicksaftes durch Kohle. Vor der Anwendung der Kohlensäure zur Zersetzung des Zuckerkalkes aber war es üblich, den Saft erst auf 10 bis 12° B. einzudampfen; hierauf wurde er mindestens auf

20° B. gebracht, ehe er zum zweiten Male aufs Kohlenfilter kam. Der concentrirtere Saft heißt nach der zweiten Filtration Klärsel. Was die Concentration desselben betrifft, so kann sie durch das Einwerfen erhöht sein. Hiermit hat es folgende Bewandtniß: In dem von den zuerst gewonnenen Zuckerkrystallen abgelaufenen Syrup ist noch Zucker enthalten, welcher, nachdem er durch weiteres Verkochen krystallinisch dargestellt ist, zweites Produkt heißt im Gegensatze zu dem Erzeugnisse des ersten Verkochens. Der Darstellung des zweiten Produktes kann noch ein drittes u. s. f. folgen. Das Auflösen des zweiten Produktes im eingedampften Rübensafte heißt das Einwerfen, und geschieht unmittelbar vor der zweiten Filtration durch Kohle. Das Klärsel wird hierdurch relativ gehaltvoller an krystallisirbarem Zucker und liefert ein entsprechend besseres erstes Produkt. — Das Eindampfen des Klärsels bis zur Krystallisation nennt man das Verkochen. Da mit der Concentration des Saftes der Kochpunkt steigt, so wird die Krystallisirbarkeit des Zuckers um so mehr gefährdet, je mehr sich die Verdampfung dem Ende nähert, und die Temperatur eine entsprechend höhere wird. Man ist daher bei der Vervollkommnung der durch directes Feuer oder durch Wasserdämpfe von höherer Spannung geheizten offenen Abdampfapparate nicht stehen geblieben, sondern ist von den zur ersten Kategorie gehörigen Kipp- oder Schaukel-Pfannen zu dem Princip des Verkochens im luftverdünnten Raume mittelst geschlossener Pfannen übergegangen. Der Urheber dieser Vacuum-Pfannen ist der Engländer Howard, nach welchem dieselben noch immer benannt werden, wenn ihre Construction auch manche wesentliche Verbesserung erfahren hat. Der ganze Apparat besteht aus drei Haupttheilen: dem eigentlichen Kochgefäß oder der Pfanne, dem Condensator und der Luftpumpe. Die Pfanne hat eine linsenförmige Gestalt, der untere Theil ist flacher, der obere mehr halbkugelig; beide Hälften sind luftdicht übereinander geschraubt; auf dem Boden der unteren, zur Aufnahme des Klärsels dienenden liegt ein Schlangenrohr, welches, indem Wasserdämpfe einströmen, zum Erhitzen des Klärsels dient und außerdem ist von den Theilen der unteren Hälfte noch die an der untersten Stelle in der Mitte angebrachte, durch ein Ventil verschließbare, zur Entleerung der Pfanne dienende Oeffnung zu bemerken. Die obere halbkugelige Hälfte der Pfanne verlängert sich oben in einen kurzen Cylinder, dessen Boden zugleich als Mannloch dient und von welchem seitlich ein Rohr nach dem Condensator abführt. An der Wölbung sind verschiedene zum Betriebe der Pfanne nöthige Theile angebracht, nämlich: der Hahn zum Einlassen des Klärsels, der das Einströmen des Dampfes regulirende Hahn, zwei einander gegenüberstehende Gläser zur Beleuchtung des inneren Raumes und um in denselben hineinsehen zu können, das den Grad der Evacuirung anzeigende Barometer, ein bis in das Klärsel hinunterreichendes Thermometer, ein zum Einlassen von Fett (welches das Schäumen beseitigen soll) dienender Trichter, ein das Herausnehmen kleiner Portionen Zuckermasse gestattender Probehahn, der zur vollständigeren Erreichung dieses Zweckes dienende Stecher, der gleichfalls so construirt ist, daß bei seinem Gebrauche der luftdichte Verschluß des

Apparates nicht unterbrochen wird. Der Condensator ist ein aufrecht stehender cylindrischer Raum, in welchem von unten ein mit der Luftpumpe in Verbindung stehendes, oben offenes Rohr einmündet, bis etwa in die Mitte desselben reicht ein nach oben durch den Deckel des Cylinders zu einem Behälter mit kaltem Wasser führendes Rohr, dessen unteres Ende, also innerhalb des Condensators, mit vielen feinen Löchern versehen ist, so daß die durch die Thätigkeit der Luftpumpe in das oben offene Rohr aus der Pfanne übergeführten Wasserdämpfe durch Einströmen kalten Wassers aus jenen Löchern verdichtet werden. Nachdem durch die Luftpumpe und nach eingetretenem Kochen durch die Wasserdämpfe die Luft aus dem Apparate entfernt ist, unterhält das in den Condensator einströmende Wasser allein den nöthigen Grad der Evacuirung und die Luftpumpe hat alsdann nicht mehr als solche, sondern nur noch als Wasserpumpe zu wirken, also das condensirte und eingeströmte Wasser zu entfernen. Das Princip des ganzen Apparates und das Wesentliche seiner Construction wird nicht geändert, wenn die Entfernung der Luft vor Beginn des Kochens nicht durch Ansaugung der Luft, sondern durch Wasserdämpfe, welche dieselbe verdrängen, bewerkstelligt wird. Die Regulirung des Siedens geschieht sowohl durch die Reichlichkeit des Einströmens von Dämpfen in das Schlangenrohr, wie durch die Evacuirung des Raumes in der Pfanne oder vielmehr nach Entfernung der Luft durch Verminderung der Spannkraft des aus dem kochenden Klärsel entwickelten Wasserdampfes, also durch den Grad der Condensirung des letzteren. Selbstverständlich wird das Kochen so weit beschleunigt, als es ohne Ueberschäumen geschehen kann; die Temperatur erhält man dabei auf ungefähr 70° C. und die Spannkraft der Wasserdämpfe ist so vermindert, daß die Quecksilbersäule im Barometer nur 2—4 Zoll hoch steht. Nachdem das Sieden einige Zeit, etwa $^3/_4$ Stunden, angedauert hat, kann man in getheilten Portionen, je $^1/_{10}$ der ursprünglich in die Pfanne gebrachten Quantität (6—800 Kilogr.) Klärsels zulassen und so diese im Ganzen um $^3/_5$ vermehren. Von großer Wichtigkeit ist es, das Verkochen genau in dem geeigneten Momente, d. i. gerade dann zu unterbrechen, wenn diejenige Concentration erreicht ist, daß der zur Krystallisation befähigte Theil der Masse nach dem Erkalten krystallinisch erstarrt, das Uebrige (die Melasse) aber noch einen hinreichenden Grad von Dünnflüssigkeit besitzt, um sich von den Krystallen trennen zu lassen. Weder das specifische Gewicht, noch der Siedepunkt können als sicherer Anhalt dienen, da nicht allein das Verhältniß des Wassers zur trockenen Substanz entscheidet, sondern zugleich die Beschaffenheit der letzteren, z. B. ihr Gehalt an Salzen. Das specifische Gewicht des fertig (blank) gekochten Klärsels entspricht ungefähr 40 bis 42° B., beobachtet nämlich mittelst des in die heiße Flüssigkeit gesenkten Aräometers. Der Siedepunkt (an freier Luft) ist bis ungefähr 116° C. gestiegen. Da hauptsächlich das Consistenzverhalten über den richtigen Grad des Verkochens entscheidet, so beziehen sich auch die Prüfungsmittel hierauf. Bei der Fadenprobe sieht man zu, wie sich die eingedickte Masse verhält, wenn man eine kleine Portion derselben zwischen Daumen und Zeigefinger zer-

reibt und dann beide Finger von einander trennt, ob und in welcher Art sie sich dabei in Fäden zieht. Die Pustprobe besteht darin, daß man gegen die Löcher eines Schaumlöffels bläst, an welchem etwas von der Masse haftet und beobachtet, wie sich die so entstehenden Bläschen verhalten.

Aus den Pfannen wird der fertig gekochte Zucker in Behälter abgelassen, worin man ihn, wenn das Kochen in offenen Pfannen stattfand, bis etwa 84° C. abkühlen läßt oder wenn in der Vacuum-Pfanne gekocht war, bis zu derselben Temperatur erwärmt. Durch Umrühren wirkt man der Bildung zusammenhängender Massen größerer Krystalle entgegen. Er wird sodann in Füllbecken geschöpft und mittelst dieser in die Formen gefüllt; so nennt man die länglich trichterförmigen Behälter, welche dem Zucker die bekannte Hutform geben, indem er in ihnen erstarrt. Früher waren die Formen allgemein aus einer feinen unglasirten Thonmasse gefertigt und jede auf einem besonderen urnenförmigen Untersatze (Pott) aufgestellt. Jetzt bestehen sie meist aus Eisenblech und sind durch guten Firnißanstrich vor dem Rosten geschützt. Statt der Potten dienen Brettergestelle mit reihenweis gebohrten Löchern zur Aufstellung der Formen und unterhalb der Reihen befinden sich Blechrinnen, um die aus den Formen abfließende Melasse nach größeren Sammelgefäßen hinzuleiten. Die Größe der Formen richtet sich nach der Qualität des Zuckers, welcher darin erstarren soll: in kleineren Formen findet die Erkaltung und mithin die Krystallisation rascher statt und die so entstehende feinkörnige Krystallmasse hält die beigemengten Verunreinigungen fester zurück. Daher wählt man die Formen um so größer, je minder rein die Zuckermasse ist. Man unterscheidet Raffinade-, Melis-, Lumpen- und Baster-Formen; die ersten beiden dienen zur Bereitung weißen Hutzuckers, während die bis zu 150 Pfund Zuckermasse fassenden großen Formen nur einen zu weiterer Verarbeitung bestimmten Zucker aufzunehmen bestimmt sind. Das Einfüllen in die Formen geschieht in einem besonderen, auf 35—38° C. geheizten Raume, der Füllstube. Die Oeffnung in der Spitze der Form ist durch einen Leinwandpfropfen verschlossen; derselbe wird entfernt, nachdem die Krystallisation der während des Erkaltens durchgerührten Zuckermasse vollendet ist. Auf den geheizten Bodenräumen der Fabrik findet nun das Abfließen des bei dieser Temperatur hinreichend flüssig gebliebenen grünen Syrups in die untergestellten Potten oder Rinnen statt. Dasselbe ist nach ungefähr 24 Stunden vollendet, und es folgt hierauf das Decken des Zuckers. So nennt man das früher übliche Auflegen nassen Thonbreies oder das jetzt allgemeiner eingeführte Aufgießen einer concentrirten Zuckerlösung auf die zuvor abgekratzte und abgeebnete Basis der Brode. Es hat den Zweck, den Syrup, welcher noch innerhalb der Zuckerbrode den Krystallen adhärirt, analog der Auswaschung eines Filterinhaltes, durch die von der Basis nach der Spitze zu herabsickernde reine Zuckerlösung zu verdrängen. Je concentrirter die Zuckerlösung ist, um so dichter bleibt die Krystallmasse, da im umgekehrten Falle aus derselben ein Theil des erstarrten Zuckers aufgelöst wird. Der beim Decken abfließende Deck-Syrup ist von besserer Qualität wie der

grüne und giebt daher mit diesem zusammen verarbeitet ein besseres Produkt, als der grüne Syrup für sich allein. Durch Wiederholung des Deckens wird der Zweck, den Syrup aus den Zuckerbroden zu entfernen und diesen dadurch ein rein weißes Ansehen zu geben, noch vollständiger erreicht. Da es aber viel Zeit in Anspruch nimmt (jede Deckung 8 bis 14 Tage), so ist man darauf bedacht gewesen, zu demselben Ziele auf gleich vollkommene Weise durch einfachere Hülfsmittel und in viel kürzerer Zeit zu gelangen. Dadurch, daß man die Formen mit der Spitze auf Oeffnungen eines Systems liegender Röhren aufsetzt und diese mittelst der Luftpumpe evacuirt (sogenannte Nutschapparate), also den Luftdruck auf den Inhalt der Formen wirken läßt, beschleunigt man wesentlich das Ablaufen des Syrups. In Bezug auf das Verhältniß des trocknen Zuckers und der Syrupmenge, welche der Inhalt einer Form giebt, kann man annehmen, daß von 100 Theilen körniger Zuckermasse 33 Theile grüner Syrup ablaufen. Der zurückbleibende feuchte Zucker enthält 15 Procent Wasser; seine Menge wird durch das Decken so vermindert, daß etwa 36 Theile trockener und reiner Zucker resultiren. — Kürzere Zeit hindurch wurden zu diesem Zwecke die Schützenbach'schen Kästen angewandt. Es sind dies hölzerne (oder blecherne) Kästen, 18 bis 24 Zoll lang und breit und 6 Zoll hoch, nach unten etwas verjüngt; der Boden ist mit Blech ausgeschlagen und $^1/_2$ Zoll oberhalb desselben ein aus Eisendraht geflochtener, als Filter dienender Rahmen eingelegt. Diese Kästen werden, mehrere Reihen übereinander, in einem auf 35° C. geheizten und durch Wasserdämpfe mit feuchter Luft versehenen Locale aufgestellt und mit einer Zuckermasse gefüllt, welche in großen Krystallisationsgefäßen (von 8 bis 10 Hektoliter Inhalt) erstarrt ist. Durch eine an der vorderen Seite der Kästen unmittelbar über dem Boden befindliche Dille fließt der Syrup ab. Nachdem der grüne Syrup abgelaufen ist, wird der Inhalt der Kästen mit besserem Syrup gedeckt und dieses Decken mit immer besserer Zuckerlösung, im Ganzen etwa 5 mal, wiederholt, bis nach längstens acht Tagen, also in einem Zeitraum, der bei Anwendung von Formen, wegen deren verhältnißmäßig viel bedeutenderen Höhe, mindestens zu einer einzigen Deckung erforderlich ist, der Zucker vollständig gereinigt erscheint. — Die beschleunigte Entfernung des Syrups von den Zuckerkrystallen kann auch durch die Centrifugalmaschine geschehen, welche die Schützenbach'schen Kästen schon fast ganz verdrängt hat. Sie besteht aus einer auf senkrechter Welle befestigten und durch konische Frictionsrollen in Bewegung gesetzten Trommel mit Seitenwandungen von durchlöchertem starken Messingblech und inwendig mit feinem Messingdrahtgeflecht ausgelegt. Vermöge der durch 1200 bis 1500 Umdrehungen in einer Minute gesteigerten Centrifugalwirkung wird die in die Trommel gebrachte halbflüssige Zuckermasse gegen die Seitenwand gepreßt und der Syrup vollständig herausgeschleudert.

In der Art und Weise, wie man das Klärsel des mit Kohle behandelten ursprünglichen Rübensaftes dahin verarbeitet, um als erstes Produkt sogleich einen feineren Melis zucker oder ein zum Raffiniren bestimmtes minder reines Fabrikat zu erhalten und wie man den Syrup

der ersten Produkte zu ferneren Produkten immer wieder mit verarbeitet, verfahren die verschiedenen Fabriken nach ihren besonderen Maximen. Das Streben ist aber überall dahin gerichtet, nicht nur der Entstehung unkrystallisirbaren Zuckers beim Abdampfen und Verkochen vorzubeugen, sondern auch den in den Syrup übergegangenen Antheil krystallisirbaren Zuckers immer wieder zu gewinnen, bis in dem letzten Syrup, der sogenannten Melasse, die unkrystallisirbaren Gemengtheile und Salze so angehäuft sind, daß eine weitere Ausbeutung nicht möglich oder wenigstens nicht lohnend ist. Die Melasse wird entweder zusammen mit den Preßrückständen als Viehfutter oder zur Branntweinfabrikation verwendet. Sie liefert 25 bis 30 Procent ihres Gewichtes Alkohol, der aber seines üblen Geruches wegen nur geringen Werth hat. Das Phlegma (die nach dem Abdestilliren des Weingeistes von dem gegohrenen Gemische bleibende Flüssigkeit) dient zur Verdünnung neuer Melasse, wodurch der Gehalt des Rückstandes an Salzen ꝛc. sich erhöht, bis das letzte Phlegma durch Abdampfung und Calcination zu Pottasche verarbeitet werden kann, jedoch ist diese Verarbeitung der Melasse seit dem Aufkommen der Pottaschebereitung aus den Staßfurter Abraumsalzen weniger rentabel geworden. Eine solche Pottasche fand man zusammengesetzt aus:

4—11	Procent	schwefelsaurem Kalium,
17—20	„	kohlensaurem Kalium,
27—45	„	Chlorkalium,
25—34	„	kohlensaurem Natrium.

Die Darstellung feinen Zuckers aus Rohzucker oder Farin geschieht bei der Rübenzuckerfabrikation durch einen ähnlichen Raffinationsproceß, wie ihm der Kolonialzucker in den Zuckerraffinerien unterworfen wird. Der Rohzucker wird in der Hälfte seines Gewichtes Wasser gelöst, dieser Lösung auf 100 Gewichtstheile angewandten Zuckers 4—6 Theile Blut beigemischt, die Flüssigkeit auf 75° C. erwärmt, 4—5 Theile fein gemahlene Knochenkohle hinzugefügt, das Gemisch langsam bis zum Kochen erhitzt; nachdem es einige Male aufgewallt hat, wird die geklärte Flüssigkeit von der Kohle und dem diese einschließenden Eiweißcoagulum getrennt, durch ein Kohlenfilter hindurchgeleitet und dann weiter damit verfahren, wie die Verarbeitung des Klärsels beschrieben ist. — Ein sehr einfaches Verfahren der Darstellung weißeren Zuckers aus Rohzucker oder aus einem der späteren Produkte ist das Schmelzen. Man erwärmt den Zucker mit wenig Wasser auf 80° C. und bereitet so ein gleichförmiges honigconsistentes körniges Gemisch, welches unmittelbar darauf in große Formen gebracht wird: hier läßt man es erkalten und deckt auch wohl noch den Zucker, nachdem der grüne Syrup abgelaufen ist.

§. 165. Das Rentiren und überhaupt Gedeihen des Gewerbes der Rübenzuckerfabrikation ist von zu vielen außerhalb der rein technischen Sphäre liegenden Bedingungen abhängig, als daß es von diesem einen Gesichtspunkte aus auch nur annähernd richtig beurtheilt werden könnte. Allerdings müßten alle technischen Hülfsmittel der Fabrikation erst auf eine gewisse Stufe der Vollendung geführt werden, ehe das Fortbestehen

des Gewerbes als gesichert angesehen werden könnte. Die größte Vollendung der Technik wird aber bedeutungslos bleiben, wo die klimatischen Bedingungen und Bodenverhältnisse den lohnenden Ertrag einer zuckerreichen Rübe unmöglich machen. Hierzu kommen noch die übrigen landwirthschaftlichen Zustände eines Landes, namentlich in so weit sie durch die Verhältnisse der ländlichen Arbeitskräfte bedingt sind. Länder und Gegenden mit verhältnißmäßig dünner Bevölkerung, wo alle Arbeitslöhne hoch sind und die zur ausgedehnten sorgfältigen Cultur der Runkelrüben nöthigen Arbeitskräfte fehlen, oder dem für solche Verhältnisse angemessenen Getreidebau entzogen werden würden, müssen einstweilen auf die Vortheile der Rübenzuckerfabrikation verzichten. Wo aber alle jene Bedingungen sich günstig vereinigen, wie z. B. in der Magdeburger Gegend, stellt dieses Gewerbe erfahrungsmäßig nicht nur dem Unternehmer einen sicheren Gewinn in Aussicht, sondern übt auch auf die Landwirthschaft eine vortheilhafte Rückwirkung, und seine weitere gedeihliche Fortentwickelung wird zu den wichtigsten Hebeln des Nationalwohlstandes gerechnet werden dürfen, wenn erst der einem gesunden Staatshaushalte widersprechende Schutzzoll, unter welchem das Gewerbe entstanden und gepflegt worden ist, allmälig aufgegeben sein wird. So lange die Rübenzuckerfabrikation noch in ihrer Kindheit war, erweckte sie nach keiner Seite hin Bedenken, erfreute sich vielmehr des Schutzes der Staatsbehörden und wurde in den mitteleuropäischen Ländern allenthalben als eine neue Aufhülfe für die damals unter dem Drucke geringer Bodenrente seufzende Landwirthschaft begrüßt. Früher aber als man erwartet hatte, war sie zu einem solchen Aufschwunge gediehen, daß ihre Rückwirkungen auf die übrigen Interessen des Staatshaushaltes und auf die Volkswohlfahrt deutlich hervortraten. In Frankreich wurde sie ein Rival der zuckerrohrbauenden Colonien des eigenen Landes; in den deutschen Zollvereinsstaaten brachte sie ein Deficit in den Einnahmen von dem Zuckerzolle hervor und machte nun mit einem Male Jedem klar, daß jenes Deficit durch ein anderweitiges Heranziehen der Steuerkraft des Landes gedeckt werden müsse, was aber gleichbedeutend damit ist: diese Steuer sei an die Fabrikanten und die Fabrikdistricte und überhaupt Alle, welche von der Zuckerfabrikation Vortheil ziehen, zu entrichten. Wenn mit zunehmender Theuerung und eintretendem Getreidemangel die Rübencultur immer mehr Land dem Kornbau entzog, so mußte die Frage nach der Berechtigung des neuen Gewerbes in den Vordergrund treten und mindestens die Forderung gerecht erscheinen, der Fabrikation des Rübenzuckers keine Unterstützung aus den Taschen der Steuerzahlenden zu Theil werden zu lassen, ihn also mit gleichem Zolle wie den Colonialzucker zu belegen. Letzteres war allerdings schon 1840 angebahnt, wo unter dem Namen einer Controlsteuer für jeden Centner verarbeiteter Rüben $^1/_4$ Sgr. erhoben wurde. Jetzt ist die Steuer allmälig bis auf 8 Pfennige pro Centner Rüben erhöht worden. Sollte man aber den Rübenzucker plötzlich eben so hoch wie den Colonialzucker besteuern, so hieße das, ihm und dem Wohlstande ganzer Districte den Todesstoß geben. Zugleich wurde aber der Preis des von seinem Concurrenten befreiten Colonialzuckers

auf eine Höhe hinauf getrieben, welche den Consum vermindern und somit auch die Steuereinnahme beeinträchtigen mußte.

Ueber den Aufschwung der Rübenzuckerfabrikation mögen folgende Zahlen Auskunft geben. Es wurden im deutschen Reiche, resp. Zollverein versteuert:

im Jahre	1840—41	4,829,734	Centner	Rüben.
„ „	1850—51	14,724,309	„	„
„ „	1860—61	29,354,032	„	„
„ „	1870—71	61,012,912	„	„
„ „	1873—74	70,509,191	„	„

§. 166. Zucker aus Ahornsaft. Während in vielen perennirenden Gewächsen gegen den Herbst hin Stärke abgelagert wird, um den jungen Organen im Frühjahr als Nahrungsmaterial zu dienen, sammelt sich im Ahorn Rohrzucker zu demselben Zwecke an. Der Zucker wird im Frühjahre mit dem aufsteigenden Safte aus allen Theilen des Baumes den Zweigen zugeführt und ist daher in diesem Frühjahrssafte aufgelöst enthalten. Das Aufsteigen des Saftes beginnt unmittelbar, nachdem die Temperatur der Luft über 0° gestiegen ist und da der Ahorn zu den in dieser Zeit von Saft strotzenden Bäumen gehört, so fließt dieser aus angebohrten Stellen des Stammes von selbst aus. Hierauf beruht die Gewinnung des Ahornsaftes. Die Darstellung des Zuckers aus demselben ist technisch ein sehr einfacher Proceß, da der Saft nur wenig andere feste Bestandtheile außer Zucker enthält und es nur einer einfachen Abdampfung bedarf, um sofort ein weißes krystallinisches Produkt zu gewinnen. Die Fabrikation des Ahornzuckers hat sich bis jetzt fast nur auf einige Theile Nord-Amerikas beschränkt, wo die zuckerreiche Ahornspecies (Acer saccharinum) als wild wachsender Baum häufig vorkommt. Als den jährlichen Ertrag eines Baumes mittlerer Größe rechnet man 113 Liter Saft und aus diesem eine Ausbeute von $2\frac{1}{2}$ Kilogr. Zucker. Der Saft der bei uns einheimischen Ahornarten ist zu arm an Zucker, um zu Fabrikationsversuchen zu ermuthigen. Der Zuckerahorn würde aber, nach einzelnen Exemplaren, welche hier und da cultivirt sind, recht gut gedeihen und wächst er nicht unter dem Druck anderer Bäume, steht er vielmehr frei und an sonnigen Orten, so giebt er einen Saft, in welchem der Zuckergehalt bis zu 3 Procent und darüber steigt.

Ueber die den Ahornsaft betreffenden Verhältnisse stellte Schulze im Frühjahre 1848 Beobachtungen an und zwar an Acer Pseudoplatanus, welche folgende Resultate ergaben: Am 28. Februar Abends wurde ein etwa 25 Jahre alter Baum 16 Zoll über dem Erdboden angebohrt und durch gleichzeitige, gleich darauf wieder verstopfte Anbohrungen in verschiedenen Höhen ermittelt, daß der Saftzufluß nur bis zur Höhe von 5 Fuß stattfand. Am anderen Morgen bei einer Lufttemperatur von 7° C. und regnerischem Wetter fanden sich in der unter dem Bohrloche aufgestellten Flasche 140 Gramm Saft angesammelt, 6 Stunden später noch fernere 205 Gr., im Ganzen also innerhalb 18 Stunden 345 Gramm. Der Zuckergehalt dieses Saftes wurde durch Abdampfen bis auf $\frac{1}{4}$ seines Gewichtes und darauf folgende Prüfung mittelst des Polarisationsappa-

rates zu 1,227 Procent bestimmt. Die Menge trockener Substanz betrug 1,53 Procent und es fanden sich in 100 Theilen Saft 0,0337 mineralische Substanzen, entsprechend 2,202 Proc. der trockenen Substanz. Beim Aufkochen zeigte sich eine reichliche Gasentwickelung (Kohlensäure?) und schwacher Eiweißschaum. Am 1. März bei + 1,5° Lufttemperatur, trübem Wetter und nach vorausgegangenem schwachem nächtlichem Froste lief nur ein Bohrloch dicht über dem Erdboden und lieferte innerhalb 18 Stunden 42,8 Gramm Saft. Die Quantität trockener Substanz darin betrug nur 1,33 Procent. An den nächstfolgenden Tagen, bis zum 11. März, lief bei einer Temperatur zwischen 0° und + 2° gar kein Saft, während vom 3. bis zum 4. März bei + 1° Temperatur das Bohrloch am unteren Theile des Stammes eines zweiten Baumes 140 Gramm Saft lieferte. Am 11. März bei + 5° stellte sich der Saft im ersten Baume wieder ein; die Ausbeute steigerte sich am 12. März bei + 6° und sonnigem Wetter auf 260 Gramm, verminderte sich aber am 13. bei + 8° und klarer Luft bis 230 Gramm, welche Quantität auch der folgende, gleichfalls sonnige Tag bei + 7° gab. Der Zuckergehalt dieses am 15. März aufgefangenen Saftes betrug 1,9 Procent. Es schien interessant, gleichzeitige Beobachtungen an der Wurzel desselben Baumes anzustellen. Aus dem Stumpfe eines abgeschnittenen Wurzelzweiges floß vom 4. bis zum 11. März gar kein Saft, vom 11. März Abends 6 Uhr bis zum 12. März Mittags 11 Uhr hatten sich in der untergestellten Flasche 690 Gramm angesammelt. Es wurden darin 1,41 Procent trockene Substanz und 1,19 Procent Zucker gefunden. Dasselbe Wurzelende lieferte am 13. und 14. März je 520 Gramm Saft mit 1,35 Procent trockener Substanz und 0,0421 unorganischen Bestandtheilen, an den folgenden Tagen beträchtlich weniger und am 19. März hatte der Saftfluß in diesem Baume ganz aufgehört, während Bohrlöcher an anderen Bäumen in der Nachbarschaft noch reichlich flossen. Dem zweiten Baume, welcher vom 3. zum 4. März 140 Gramm Saft gegeben hatte, wurden von da ab bis zum 12. März aus dem unteren Bohrloche 1230 Gramm entnommen und darin gefunden 2,024 Procent trockene Substanz, 1,73 Zucker und 0,037 Salze. Vom 12. bis zum 14. März gab dasselbe Bohrloch 545 Gramm und vom 14. bis zum 16. März 276 Gramm Saft; der letztere enthielt nur 1,139 Procent trockene Substanz, 1,09 Zucker und 0,039 Salze. An einem fern von dem Experimentirorte stehenden Exemplare von Acer saccharinum wurden aus einem Bohrloche 5 Fuß über dem Boden 810 Gramm Saft entnommen; derselbe enthielt 2,84 Procent trockene Substanz, 2,51 Zucker und 0,0106 Salze. Leider unterblieben damals genaue vergleichende Ermittelungen über Menge und Zusammensetzung des Saftes bei einem und demselben Baume, je nach der Höhe der Bohrlöcher; die Beobachtungen wurden durch den Umstand, daß der Saftfluß aus den höheren Bohrlöchern zu schwach war oder immer alsbald wieder aufhörte, zu sehr gestört. Dagegen unternahm Schulze während desselben Frühjahrs einige Beobachtungen an Birken in der unmittelbaren Nachbarschaft der zu den Versuchen dienenden Ahornbäume. Da Mitte März aus dem

Stamm noch kein Saft zu gewinnen war, wurde ein starker Wurzelzweig blosgelegt und aus einem Bohrloche am 13. März 760 Gramm Saft angesammelt. In demselben konnte durch den Polarisationsapparat kein Zucker entdeckt werden, wohl aber zeigte die Kupferprobe die Gegenwart von Traubenzucker an, dessen quantitative Bestimmung unterblieb, da sie einer späteren besonderen Versuchsreihe vorbehalten wurde. Die Menge trockener Substanz in diesem Safte betrug 0,713 Procent, die Salze 0,035. An den nächstfolgenden Tagen bis zum 19. März lieferte dasselbe Wurzelende täglich zwischen 500 und 700 Gramm Saft. Am 16. März betrug die Menge trockener Substanz darin 0,851 Procent, Salze 0,045, am 18. März die trockene Substanz 1,063 Procent, Salze 0,0541. — Der Querschnitt einer Wurzelspitze derselben Birke lieferte vom 22. zum 23. März 40 Gramm Saft mit 0,381 Proc. trockener Substanz und 0,0831 Salzen. Der Gehalt des Saftes am 29. März aus demselben Querschnitte betrug an trockener Substanz nur 0,176 Procent, an Salzen 0,051; am 30. März war die trockene Substanz sogar auf 0,122 herabgesunken, während die Salzmenge nur auf 0,0611 Procent vermindert war. — Ein Bohrloch am Stamm desselben Baumes gab am 26. März 1315 Gramm Saft mit 1,006 Proc. trockener Substanz und 0,0753 Salzen; am 30. März war die Menge trockener Substanz aus demselben Bohrloche auf 0,737 Proc. gesunken, die Salze dagegen auf 0,089 vermehrt. Aus einem Bohrloche am Stamme 5 Fuß über dem Boden floß gleichzeitig Saft mit 0,973 Proc. trockener Substanz und 0,104 Salzen. — Am 3. April von Mittag 11½ Uhr bis Nachmittag 5 Uhr lieferte ein Bohrloch 1 Fuß über dem Boden 795 Gramm Saft, hörte aber alsbald auf zu laufen. Der Saft enthielt 0,503 Proc. trockene Substanz und darin 0,1002 Salze. Aus einem gleichzeitig in einer Höhe von 13 Fuß angebohrten Loche flossen in 5½ Stunden nur 22 Gramm Saft aus mit 0,5026 Proc. trockener Substanz und 0,218 Salzen. — Von der mit den Salzen des Ahornsaftes wie des Birkensaftes vorgenommenen Analyse ist als interessant anzuführen, daß die Asche des Birkensaftes reich an Manganoxyd war, während von demselben in der Asche des Ahornsaftes nur geringe Spuren aufgefunden werden konnten.

§. 167. Zusammensetzung und Eigenschaften des Rohrzuckers. Zu der in der Ueberschrift angegebenen elementaren Zusammensetzung des Rohrzuckers ist nur zu bemerken, daß sie sich auf den von allem mechanisch eingeschlossenen und hygroskopischen Wasser befreiten Zucker bezieht. Nach den bisherigen Untersuchungen enthält der Rohrzucker 8 Hydroxylatome, so daß seine Zusammensetzung sich durch die Formel $C_{12} H_{14} (OH)^8 O_3$ ausdrücken läßt.

Ueber die Beimischungen fremder Substanzen bei den käuflichen Zuckersorten hat Mulder besondere Versuche angestellt, deren Resultate folgende sind:

100 Theile enthalten:

	reinen Zucker	Frucht-Zucker	Asche	Karamel
10 verschiedene Sorten Rohzucker von Java	98,6—83,1	5,5—0,3	1,9—0,2	3,5—0,5
4 verschiedene Sorten Rohzucker von Havanna	97,0—87,3	3,7—0,9	1,1—0	4,5—0,4
4 verschiedene Sorten Rohzucker von Surinam	92,3—85,4	4,4—1,6	1,4—0,8	2,1—1,1
reiner Melis	99,6	0,1	0,1	—
reiner Candis	99,7	0,2	0	—

Er nimmt nach seinen Beobachtungen im Allgemeinen an, daß der Gehalt an reinem Rohrzucker mit der helleren Farbe zu- und abnehme.

Physikalische Eigenschaften. Der Rohrzucker bildet farblose Krystalle, welche zum 2- und 1gliedrigen Systeme gehören; gewöhnlich bildet er symmetrische Säulen, die scharfen Seitenkanten- gerade abgestumpft und auf dieselben schiefe Endflächen gerade aufgesetzt. Im Candiszucker erscheinen sie größer ausgebildet, während der Hutzucker ein dichtes Aggregat kleiner und darum einzeln nicht genau unterscheidbarer Krystalle ist. Der Rohrzucker hat große Neigung, sowohl aus der heiß gesättigten alkoholischen wie aus der concentrirten wässerigen Lösung zu krystallisiren, je mehr aber die wässerige Lösung von seinen unkrystallisirbaren Umwandlungsprodukten beigemischt enthält, um so mehr wird die Krystallisirbarkeit beeinträchtigt. Die Krystalle sind geruchlos, leicht pulverisirbar, entwickeln, wenn sie im Dunkeln zerschlagen oder gerieben werden, ein phosphorisches Leuchten; halten sich in trockener Luft unverändert, zeigen aber eine gewisse Neigung, in feuchter Luft zu zerfließen. Bei 160° schmilzt der Zucker ohne Wasser zu verlieren oder sich sonst zu zersetzen, büßt aber dabei seine Krystallinität ein und erstarrt beim Erkalten glasartig. In diesem amorphen (bonbonartigen) Zustande hat er einen weit niedrigeren Schmelzpunkt, nimmt aber zuweilen nach einiger Zeit die krystallinische Beschaffenheit wieder an; letzteres geschieht unter deutlicher Freiwerdung von Wärme ziemlich rasch, wenn er vor dem Erstarren in Fäden ausgezogen oder geknetet wird. Man hat den durch Schmelzen modificirten Rohrzucker um so mehr als eine besondere Zuckerart (amorpher Zucker, zerfließlicher Zucker) unterscheiden zu dürfen geglaubt, da er auch in seinem Verhalten zu Wasser und anderen Lösungsmitteln Abweichungen von dem gewöhnlichen Rohrzucker darbietet: er ist in jedem Verhältniß in Wasser löslich und scheidet sich aus der heißen gesättigten, sowohl wässerigen als alkoholischen Lösung nicht krystallinisch, sondern syrupartig aus. Seine Auflösung dreht nicht die Polarisationsebene. Der Geschmack ist bei gleicher Concentration der wässerigen Lösung eben so intensiv wie derjenige einer Lösung krystallinischen Rohrzuckers.

Am leichtesten erhält man ihn rein und farblos, wenn man Rohrzucker mit wenig Wasser anfeuchtet und das Gemisch in einem Paraffinbade rasch bis 160° erhitzt. Aus der Art seiner Entstehung läßt sich vermuthen, daß er auch beim gewöhnlichen Kochen einer Zuckerlösung, also bei der Fabrikation des Zuckers, sich bildet und zu den Gemengtheilen der Zuckermelasse gehört. — Der Rohrzucker ist in $^1/_3$ seines Gewichtes kaltem Wasser, in jedem Verhältniß in heißem Wasser, löslich; die concentrirte wässerige Lösung ist syrupartig dickflüssig, diese Consistenz vermindert sich aber mit Erhöhung der Temperatur. Die Rohrzuckerlösung zeichnet sich durch einen reinen und nach Maßgabe ihrer Concentration intensiv süßen Geschmack aus. Vermöge der Leichtlöslichkeit tritt dieser süße Geschmack auch an dem festen Zucker so deutlich hervor. Von kochendem absolutem Alkohol braucht Rohrzucker 80 Gewichtstheile zu seiner Auflösung; beim Erkalten scheidet sich der aufgelöste Antheil fast vollständig wieder ab. Mit dem Wassergehalte des Weingeistes vermehrt sich sein Lösungsvermögen für Zucker, so daß 4 Theile Weingeist von 0,83 spec. Gewicht in der Wärme 1 Theil Zucker lösen. Durch Zusatz von Aether zu der weingeistigen Lösung kann man die Ausscheidung des Zuckers bewirken und hiervon zu quantitativer Bestimmung desselben in Pflanzensäften Gebrauch machen, indem man den Saft fast bis zur Trockne abdampft, Alkohol hinzufügt, das erwärmte Gemisch filtrirt und mit Aether versetzt.

Das specifische Gewicht des Rohrzuckers ist 1,5578. Die Abhängigkeit des specifischen Gewichtes einer wässerigen Zuckerlösung von dem Grade der Concentration ist aus nachstehender, von Brix mitgetheilter Tabelle ersichtlich, in welcher zugleich die Grade nach dem Beaumé'schen Aräometer angegeben sind:

Aräometergrade nach Beaumé bei 17,5°	Zuckergehalt nach Gewichtsproc. der Lösung	Specifisches Gewicht	Aräometergrade nach Beaumé bei 17,5°	Zuckergehalt nach Gewichtsproc. der Lösung	Specifisches Gewicht
1	1,80	1,0070	16	29,03	1,1250
2	3,59	1,0141	17	30,87	1,1339
3	5,39	1,0213	18	32,72	1,1429
4	7,19	1,0286	19	34,58	1,1520
5	9,00	1,0360	20	36,44	1,1613
6	10,80	1,0435	21	38,30	1,1707
7	12,61	1,0511	22	40,17	1,1803
8	14,42	1,0588	23	42,05	1,1901
9	16,23	1,0667	24	43,94	1,2000
10	18,05	1,0746	25	45,83	1,2101
11	19,87	1,0827	26	47,73	1,2203
12	21,69	1,0909	27	49,63	1,2308
13	23,52	1,0992	28	51,55	1,2414
14	25,35	1,1077	29	53,47	1,2522
15	27,19	1,1163	30	55,47	1,2632

Aräometergrade nach Beaumé bei 17,5°	Zuckergehalt nach Gewichtsproc. der Lösung	Specifisches Gewicht	Aräometergrade nach Beaumé bei 17,5°	Zuckergehalt nach Gewichtsproc. der Lösung	Specifisches Gewicht
31	57,34	1,2743	39	73,23	1,3714
32	59,29	1,2857	40	75,27	1,3846
33	61,25	1,2973	41	77,32	1,3981
34	63,22	1,3091	42	79,39	1,4118
35	65,20	1,3211	43	81,47	1,4267
36	67,19	1,3333	44	83,56	1,4400
37	69,19	1,3458	45	85,68	1,4545
38	71,20	1,3585			

Wird in Wasser gelöster Rohrzucker in Traubenzucker (Fruchtzucker) umgewandelt, z. B. durch zugesetzte Hefe, welche diese Einwirkung ausübt, bevor sie die Gährung veranlaßt, so findet eine deutliche Erhöhung des specifischen Gewichtes (welche, sobald die Gährung eintritt, wieder verschwindet) statt. Diese interessante Erscheinung ist von Graham, Hofmann und Redwood zugleich mit der anderen Thatsache beobachtet worden, daß die Umwandlung des Dextrins in Traubenzucker, sowie des Zuckers in Karamel eine Verminderung des specifischen Gewichtes der betreffenden Lösungen bewirkt, und dies noch mehr geschieht durch eine eigenthümliche Substanz (Gährungsextractivstoff), welche sich stets bei der alkoholischen Gährung neben Kohlensäure und Alkohol bildet. Diese Verhältnisse ergeben sich noch genauer aus folgender Zusammenstellung der specifischen Gewichte der Lösungen dieser Stoffe bei gleichem Procentgehalte:

Procentgehalt der Lösung	Specifische Gewichte der Lösungen von				
	Rohrzucker	Traubenzucker	Dextrin	Karamel	Gährungsextractivstoff
2,5	1,0101	1,0104	1,0097	1,0087	1,0089
5,0	1,0202	1,0208	1,0193	1,0173	1,0178
7,5	1,0302	1,0313	1,0288	1,0262	1,0265
10,0	1,0406	1,0424	1,0383	1,0349	1,0355
12,5	1,0510	1,0535	1,0479	1,0438	1,0447
15,0	1,0618	1,0649	1,0578	1,0528	1,0539
17,5	1,0729	1,0760	1,0669	1,0623	1,0630
20,0	1,0838	1,0878	1,0776	1,0718	1,0727
22,5	1,0925	1,0994	1,0836	1,0813	1,0823
25,0	1,1067	1,1114	1,0958	1,0910	—

Ueber den Zusammenhang des Siedepunktes mit der Concentration von Zuckerlösungen liegen keine ganz genauen Ermittelungen vor. Was die höheren Concentrationsgrade betrifft, so siedet eine Zuckerlösung, welche

85 Procent Zucker enthält, bei 109°,
87 „ „ „ „ 111°,
90 „ „ „ „ 116°,
92 „ „ „ „ 121°,
95 „ „ „ „ 127°,
96,5 „ „ „ „ 132,5°.

Von dem Verhalten des Rohrzuckers in physikalischer Beziehung bietet die Art und Weise, wie seine wässerige Lösung die Polarisationsebene ablenkt, ein um so größeres Interesse dar, als sich hierauf, wie bereits beim Rübenzucker erwähnt worden ist, ein ausgezeichnetes Mittel gründet, den Gehalt zuckerhaltiger Säfte an Rohrzucker rasch und genau zu ermitteln und ebenso die Veränderungen zu verfolgen, welche mit dem Zucker z. B. beim Kochen seiner Lösung, vor sich gehen. Auf eine Beschreibung der verschiedenen Polarisationsapparate oder Saccharimeter (letzteren Namen führen die eigens zum Zwecke der Zuckerbestimmung construirten Polarisationsapparate) kann hier nicht näher eingegangen werden und muß auf die betreffenden technischen Werke verwiesen werden.

§. 168. Chemisches Verhalten des Rohrzuckers. Was zunächst die Einwirkung höherer Temperaturgrade betrifft, so ist bereits erwähnt, daß der Zucker bei 160° schmilzt, ohne eine tiefer eingreifende Veränderung zu erfahren. Auf 170° längere Zeit erhitzt, spaltet er sich in Traubenzucker und Levulosan ($C_6 H_{10} O_5$). Stärker erhitzt, färbt er sich allmälig unter Wasserverlust erst gelb, dann braun, bis er bei 190° bis 220° in Karamel übergeht. Obschon hierbei keine Gase entweichen, so entwickelt sich doch ein auch beim Erhitzen anderer Zuckerarten und der Weinsteinsäure hervortretender charakteristischer Geruch, welchen man als Karamelgeruch bezeichnet, und aus dessen Auftreten bei der Erhitzung eines zu untersuchenden Gemisches man auf das Vorhandensein von einem der genannten Stoffe schließt. Der Karamel erscheint als glänzende schwarzbraune Masse; beigemengter noch unzersetzter Zucker und eine bitter schmeckende Substanz lassen sich durch Alkohol entfernen. In Wasser ist er vollkommen löslich. Die Auflösung ist geschmacklos, sepiabraun gefärbt und dient deshalb zur Bräunlichgelbfärbung von Weinen, Liqueuren, Fleischbrühe und Confituren; mit ammoniakalischer Lösung von essigsaurem Blei, desgleichen mit Barytwasser giebt sie braune unlösliche Niederschläge. — Wird der Rohrzucker der trockenen Destillation unterworfen, so destillirt bei 250° unter starkem Aufblähen, welches von dem Entweichen des Wasserdampfes aus dem dickflüssigen geschmolzenen Karamel herrührt, schwach saures Wasser mit etwas Furfurol über, ohne daß bei dieser Temperatur ein permanentes Gas entweicht. Der Rückstand besteht dann größtentheils aus unverändertem Karamel, der als ein Gemisch von Karamelan, Karamelin und Karamelen anzusehen ist. Bei noch höherer Temperatur zersetzen sich auch diese Körper, und zwar in Furfurol, Essigsäure, Aldehyd, Aceton ꝛc., bis endlich immer kohlenstoffreichere gasförmige Körper entstehen: Kohlensäure, Kohlenoxyd und Sumpfgas. — Unter den zuerst entstehenden Produkten der trockenen Destillation des Zuckers ist noch das von v. Reichenbach entdeckte

Assamar, eine bittere Substanz, welche sich beim Rösten verschiedener organischer Körper bildet. Aus dem wässerigen Destillationsprodukte des Zuckers erhält man dasselbe, wenn man die mit kohlensaurem Calcium neutralisirte wässerige Flüssigkeit mit Aether schüttelt, aus der gelbbraunen Aetherlösung den Aether abdestillirt, den zurückbleibenden Syrup in wenig Wasser löst, von der ungelöst bleibenden weichen gelbbraunen Substanz abfiltrirt, das gelbe wässerige Filtrat unter der Glocke der Luftpumpe über Schwefelsäure verdampft. Es bleibt das Assamar als gelbrother dickflüssiger durchsichtiger Syrup, der in der Wärme etwas dünnflüssiger wird, über 120° sich zersetzt, braungelb wird und sich dann nicht mehr vollständig in Wasser löst. Das Assamar soll die Zusammensetzung $C_{20} H_{22} O_{11}$ haben, sich beim Rösten der verschiedenartigsten organischen Substanzen bilden und den gerösteten Speisen den eigenthümlichen Geschmack und Geruch verleihen.

Die chemische Einwirkung des Wassers auf Rohrzucker ist theils derjenigen ähnlich, nur bedeutend schwächer und verlangsamter, welche verdünnte Säuren hervorbringen, theils erinnert sie, namentlich bei fortgesetztem Kochen der Zuckerlösung, an die Einwirkung höherer Temperaturgrade. Daß der Zucker schon bei gewöhnlicher Temperatur und unter Einwirkung des Lichtes durch Wasser umgewandelt werde, scheint nur bei Zutritt der Luft geschehen zu können. In höherer Temperatur dagegen, besonders wenn eine Zuckerlösung längere Zeit in zugeschmolzenen Röhren auf 130—135° erhitzt wird, geht diese Umwandlung (Inversion) des Zuckers vollständig vor sich. Schon längst bekannt ist die starke Einwirkung, welche Wasser bei der Temperatur der Siedehitze auf Zucker ausübt. Es scheint sich zuerst dabei Invertzucker (ein Gemisch von Traubenzucker und Fruchtzucker) zu bilden, ehe die weitere Umwandlung in braun gefärbte Verbindungen (Karamel ꝛc.) und zuletzt humusartige Produkte vor sich geht.

Die Wirkung der Säuren auf Rohrzucker gehört unter die Kategorie der Contactwirkungen und ist am nächsten der chemischen Action verwandt, welche die Säuren auf Stärke ausüben. Der elementaren Zusammensetzung nach unterscheiden sich die zuerst gebildeten Produkte, Fruchtzucker und Traubenzucker, von dem Rohrzucker durch ein Plus von $^1/_2$ Molekül Wasser, es kann also von einer Affinitätswirkung der betreffenden Säuren zum Wasser keine Rede sein, selbst wenn dieselben in concentrirterer Form angewandt werden. Der Rohrzucker ist gegen Säuren so empfindlich, daß er selbst von den schwächsten organischen Säuren und bei großer Verdünnung derselben afficirt wird. Da der Magensaft stets freie Säure enthält, so ist zu erwarten, — und es wird dies auch durch die deshalb besonders angestellten Versuche bestätigt, — daß er als Bestandtheil der Nahrungsmittel in den Magen gebracht, jene Umwandlung erleidet, ehe er in die Blutcirculation übergeht, während er in das Blut injicirt, zum Theil unverändert durch den Harn wieder abgeschieden wird. Wird eine Rohrzuckerlösung, welche 42° nach rechts ablenkt, mit etwas Essigsäure versetzt und dann auf 50° erwärmt, so zeigt sich alsbald ein kleinerer Drehungswinkel; wird sie bis zum Kochen

erhitzt, so ist die Ablenkung 6—8° links. Nimmt man statt Essigsäure ein wenig Schwefelsäure, so bedarf es nur einer Erwärmung auf 25°, um alsbald eine bis 13° verminderte Ablenkung zu beobachten; Steigerung der Temperatur beschleunigt die Einwirkung so, daß ein einmaliges Aufkochen des Gemisches genügt, um den Rohrzucker vollständig in Invertzucker umzuwandeln, wie man sich leicht durch den Polarisationsapparat überzeugen kann. Der Schwefelsäure ähnlich wirkt Salzsäure und unter den organischen Säuren kommen an Energie diejenigen den starken Mineralsäuren am nächsten, welche sich durch die größte Affinität zu Basen auszeichnen, z. B. Oxalsäure, Weinsteinsäure, Citronensäure. Es ist daher leicht begreiflich, daß in einem zum Behufe der Geleebereitung mit Zucker versetzten sauren Fruchtsafte der Rohrzucker während des Kochens in Invertzucker verwandelt wird, von welchem der Traubenzucker aus dergleichen Gelees während ihrer Aufbewahrung nicht selten herauskrystallisirt und daß nach Maßgabe der geringeren Süßigkeit des Frucht- und Traubenzuckers der süße Geschmack des gekochten Saftes dem Aufwande an Zucker nicht entspricht. Wenn durch fortgesetztes Kochen einer reinen oder noch mehr einer mit einer starken Mineralsäure versetzten Zuckerlösung zuletzt humusartige Zersetzungsprodukte entstehen, so ist hierin nicht eine Eigenthümlichkeit des Rohrzuckers zu erkennen, vielmehr ein charakteristisches Verhalten derjenigen Verbindungen, in welche er sich vorher verwandelt, also des Trauben- und Fruchtzuckers. — Concentrirte Schwefelsäure bräunt in der Kälte den Rohrzucker, ohne daß sich, wie es beim Erwärmen des Gemisches geschieht, schweflige Säure entwickelt. Verdünnt man darauf das Gemisch mit Wasser und neutralisirt die Flüssigkeit mit kohlensaurem Calcium, so findet sich in der von dem entstandenen Gypse abfiltrirten Flüssigkeit das Calciumsalz der Zuckerschwefelsäure ($C_{24}H_{40}O_{20}SO_3$), einer mit Zucker gepaarten Säure, welche aus ihren Salzen abgeschieden, selbst in verdünnter wässeriger Lösung sich zersetzt in Traubenzucker und freie Schwefelsäure. — Den Säuren ähnlich verhalten sich die Lösungen mancher Haloïdsalze gegen Rohrzucker und zwar nicht nur solche, welche, wie Chlorzink, zu den gegen organische Stoffe stark katalytisch wirkenden Substanzen gehören, sondern auch andere. Durch die Chlorverbindungen der Erdmetalle wird Rohrzucker, mit denselben bei Gegenwart einer Spur Wasser in verschlossenen Gefäßen auf 100° erhitzt, innerhalb weniger Stunden zu Krümelzucker. Mit Chlorcalcium geht diese Einwirkung rasch vor sich. Chlorkalium und Chlornatrium wirken nicht rascher wie reines Wasser, beim Salmiak dagegen ist die Wirkung beschleunigt und bis zur Bräunung des Zuckers gesteigert.

Starke Salpetersäure zeigt zum Rohrzucker ein ähnliches Verhalten wie zur Stärke, verwandelt ihn nämlich, wenn er gelinde damit erwärmt wird, in Zuckersäure, Weinsäure und Traubensäure, bei stärkerem Erhitzen in Oxalsäure und Kohlensäure. Concentrirte Salpetersäure mit Schwefelsäure gemischt erzeugt aus Rohrzucker Nitrorohrzucker, $C_{12}H_{18}(NO_2)_4O_{11}$, eine zähe, in kaltem Wasser unlösliche, durch Stoß explodirende Masse. — Aehnlich der Salpetersäure wirken auch andere oxydirende Substanzen:

Schwefelsäure mit Braunstein, übermangansaures Kalium, Bleisuperoxyd ꝛc. geben Ameisensäure, Kohlensäure ꝛc. Wird Sauerstoffgas über ein auf 140—150° erwärmtes inniges Gemisch von Rohrzucker und Platinmohr geleitet, so verbrennt der Zucker langsam unter Bildung von Kohlensäure und Wasser; bei 250° geht die Verbrennung vollständig vor sich. — Chlor wirkt langsam auf Rohrzucker ein und giebt damit Gluconsäure.

Verhalten des Zuckers zu Basen. Unter den Zuckerarten zeichnet sich der Rohrzucker in seinem Verhalten zu Basen einmal dadurch aus, daß er sich am meisten geneigt zeigt, Verbindungen mit denselben einzugehen, und dann besonders durch den Widerstand, welchen er den zersetzenden Einwirkungen der Alkalien und anderer starken Basen entgegenstellt. Die Verbindungen des Zuckers mit Basen heißen Saccharate. Mehrere derselben lassen sich durch unmittelbares Zusammenbringen von Zucker mit der betreffenden Basis durch Vermittelung von Wasser oder Weingeist darstellen. Zuckerkali erhält man, indem man Rohrzucker in heißem Weingeist löst, zu der erkalteten Auflösung eine weingeistige Kalilösung hinzufügt, so lange noch ein Niederschlag entsteht, denselben mit heißem Weingeist auswäscht, und bei Abschluß der Luft über Schwefelsäure trocknet. Es ist weiß, zerreiblich, unkrystallinisch, wird an der Luft feucht, schmeckt nicht süß, sondern stark alkalisch und reagirt auch so. In Wasser ist es leicht löslich, desgleichen in weingeistiger Zuckerlösung, in absolutem Alkohol fast unlöslich. Bei 100° schmilzt es zu einer zähen Masse; bei 110° fängt es an sich zu zersetzen, indem es sich dunkel färbt. Löst man es in schwachem Weingeist auf, und übersättigt die Auflösung mit Kohlensäure, so schlägt sich saures kohlensaures Kalium nieder, und in der Flüssigkeit findet sich der Rohrzucker wieder. — Zuckernatron wird ebenso dargestellt und hat ähnliche Eigenschaften wie Zuckerkali. — Zuckerammoniak. Ammoniakgas wird von pulverisirtem Rohrzucker reichlich absorbirt, indem derselbe sich zu einer weißen knetbaren Masse zusammenzieht. An der Luft dunstet die Substanz das Ammoniak wieder ab, indem unveränderter Zucker zurückbleibt. — Zuckerkalk. Eine Zuckerlösung löst um so mehr Aetzkalk auf, je concentrirter sie ist. Wird Zuckerlösung mit Kalkhydrat gesättigt, filtrirt und das Filtrat unter Abschluß von Kohlensäure verdunstet, so erhält man eine weiße amorphe Masse von der Zusammensetzung $2\,(C_{12}\,H_{22}\,O_{11})\,3\,Ca\,O$. Setzt man zu der Lösung dieser Verbindung noch ein Molekül Zucker, oder löst man gleiche Moleküle Zucker und gelöschten Kalk in Wasser und fällt mit Alkohol, so entsteht sogenannter einbasischer Zuckerkalk, $C_{12}\,H_{20}\,Ca\,O_{11} + 2\,H_2\,O$. Erhitzt man die Auflösung dieser Verbindung zum Sieden, so bildet sich ein Niederschlag, welcher, nachdem er heiß abfiltrirt und mit heißem Wasser abgewaschen ist, die Zusammensetzung $C_{12}\,H_{22}\,O_{11}\,.\,3\,Ca\,O$ hat und dreibasischer Zuckerkalk genannt wird, während sich in der Lösung Zucker findet. Diese letztere Verbindung braucht zu ihrer Auflösung 100 Theile kaltes und mehr als 200 Theile kochendes Wasser. Die Auflösung des Zuckerkalkes schmeckt stark bitter alkalisch und reagirt alkalisch. Sie löst be-

merkenswerthe Mengen von kohlensaurem Calcium, desgleichen von frisch gefälltem phosphorsaurem Calcium auf, ein Verhalten, welches sie mit vielen organischen Stoffen theilt, namentlich auch mit einer reinen Zuckerlösung, und, was in agronomischer Beziehung sehr wichtig ist, mit den löslichen organischen (humusartigen) Substanzen des Bodens. Kohlensäuregas zersetzt den Zuckerkalk, es schlägt sich kohlensaures Calcium nieder, und in der Auflösung erscheint der Zucker wieder in unveränderter Form. — Zuckerbaryt. Wird eine concentrirte wässerige Lösung von Barythydrat mit einer Zuckerlösung bis zum Sieden erhitzt, so scheiden sich nach dem Erkalten kleine perlglänzende körnige oder blätterige Krystalle ab, welche zusammengesetzt sind nach der Formel $C_{12} H_{22} O_{11} . Ba O$. Die Verbindung ist in kaltem Wasser schwer löslich, in kochendem Wasser, desgleichen in Weingeist unlöslich, in einer wässerigen Zuckerlösung aber auflöslich; die Auflösung reagirt und schmeckt alkalisch. Die Unlöslichkeit des Zuckerbaryts in kochendem Wasser und seine Zersetzbarkeit durch Kohlensäure empfehlen den Baryt als Mittel, Zucker aus dessen Lösungen abzuscheiden und von begleitenden Stoffen zu trennen. — Zucker-Bleioxyd. Fügt man zu einer Auflösung von Zuckerkali oder Zuckerkalk Bleizuckerlösung, so schlägt sich in voluminösen Flocken eine Verbindung nieder, $C_{12} H_{20} Pb O_{11}$, welche in kaltem und kochendem Wasser unlöslich ist, und aus welcher Säuren unveränderten Zucker wieder abscheiden. — Zucker-Kupferoxyd. Eine wässerige Lösung von Zuckerkali giebt in eine Auflösung von schwefelsaurem Kupfer getröpfelt einen hellblauen Niederschlag, der sich in überschüssigem Zuckerkali zu einer himmelblauen Flüssigkeit auflöst. Bei längerem Erhitzen erleidet die Auflösung Veränderungen, von welchen gleich nachher noch weiter die Rede sein wird. Eine wässerige Lösung von Zuckerkali löst Kupferoxyd mit blauer Farbe auf. Dieselbe Auflösung erhält man auch, wenn man eine Zuckerlösung mit Kali oder Natron vermischt, und ein aufgelöstes Kupfersalz hinzufügt. Zucker verhindert also ähnlich wie Ammoniak die Fällung von Kupferoxyd durch Alkalien. Aehnlich verhält sich der Zucker auch gegen die Lösungen anderer Metallsalze, und theilt diese Eigenschaft mit vielen anderen organischen Stoffen.

Auch mit Salzen kann sich der Rohrzucker verbinden; so z. B. krystallisirt aus einer Lösung, die ein oder zwei Moleküle Kochsalz auf zwei Moleküle Rohrzucker enthält, eine Verbindung von der Formel $C_{12} H_{22} O_{11} . NaCl . 2 H_2 O$, Zucker-Chlornatrium, welches beim Trocknen bei 60—70° sein Krystallwasser abgiebt und aus einer Lösung in 85procentigem Weingeist wasserfrei krystallisirt.

Es ist hier noch das Verhalten von Zucker gegen einige Metalle zu erwähnen. Aus der Thatsache, daß eiserne Schiffe mit Zucker befrachtet stark angegriffen werden, nahm Gladstone Veranlassung, diese Wirkung weiter zu prüfen. Er fand, daß sich eine Verbindung mit Eisenoxydul bildet, wenn Zuckerlösung mit metallischem Eisen bei Luftzutritt in Berührung kommt. Die rothbraune Auflösung wird nicht durch ätzende oder kohlensaure Alkalien, wohl aber durch Schwefelammonium gefällt. Eine 18 Monate lang mit Eisen in Berührung gewesene Zucker-

lösung hinterließ im Wasserbade abgedampft einen Rückstand von der Zusammensetzung $C_{12} H_{22} O_{11} Fe O$. Frischgefälltes Eisenoxydul oder Eisenhydroxyd wird von Zuckerlösung nicht aufgelöst. Die Auflösung des Eisens in Zuckerlösung erfolgt rascher, wenn Kochsalz, salpetersaures Kalium oder andere Alkalisalze gegenwärtig sind. Wirkt Zuckerlösung auf Zink, welches mit metallischem Eisen in Berührung ist, so werden beide Metalle angegriffen. Kupfer löste sich bei heißem Wetter in einigen Wochen merklich, Blei unter denselben Umständen im Verlauf einiger Tage, beim Kochen in wenigen Stunden, Quecksilber und Silber gar nicht, Zink und Zinn nur unbedeutend.

Die zersetzende Einwirkung alkalischer Lösungen auf Rohrzucker ist nur unbedeutend. Es bedarf dazu, selbst bei Gegenwart reducirbarer Oxyde, welche an den Zucker Sauerstoff abzugeben geneigt sind, erhöhter Temperatur und einige Zeit fortgesetzten Erhitzens, um dieselbe Wirkung hervorzubringen, welche bei Dextrin, Fruchtzucker, Traubenzucker und Milchzucker unter denselben Umständen sehr rasch erfolgt. Diese Widerstandsfähigkeit des Rohrzuckers gegen Alkalien ist für die Zuckerfabrikation von großer Wichtigkeit, und gewährt ein ganz ausgezeichnetes Hülfsmittel, den Rohrzucker von den genannten anderen Kohlehydraten zu unterscheiden. Durch die Beobachtungen Trommer's ist namentlich das Verhalten einer mit Aetzkali oder Aetznatron versetzten Lösung der zu prüfenden Flüssigkeit gegen Kupfersalze zu einem unentbehrlichen analytischen Hülfsmittel für die Untersuchung derartiger Stoffe geworden. Das Nähere über diesen wichtigen Gegenstand wird beim Traubenzucker erörtert werden.

Wird Zucker mit einem großen Ueberschusse von Aetzkalk der trockenen Destillation unterworfen, so zerfällt er in Kohlensäure, Aceton und Metaceton. Letzteres bildet eine farblose, angenehm riechende, bei 81° siedende Flüssigkeit, die auf Wasser schwimmt, und mit einem Oxydationsgemische, aus chromsaurem Kalium und Schwefelsäure bestehend, Kohlensäure, Essigsäure und Propionsäure liefert. — Wird Zucker mit überschüssigem Kalihydrat vorsichtig geschmolzen, so entweicht Wasserstoffgas, während kohlensaures, oxalsaures, ameisensaures, essigsaures und propionsaures Kalium gebildet wird.

§. 169. Der alkoholischen Gährung ist der Rohrzucker nur in sofern fähig, als er sich zuvor in Invertzucker umwandelt, was aber schon unter dem Einflusse der seiner Auflösung beigemischten Hefe geschieht, und noch mehr durch Gegenwart unorganischer oder organischer Säuren befördert wird. Zu den in diesem Sinne wirkenden Säuren gehört u. a. auch Milchsäure, und da diese sich in zuckerhaltigen Pflanzensäften leicht bildet, so ist es im Allgemeinen nicht schwer, Rohrzuckerlösungen in Gährung zu versetzen. Zu den eine rasche Umsetzung des Rohrzuckers in Fruchtzucker bewirkenden organischen Stoffen gehört auch die Diastase; daher wird die Gährung des Rübensyrups durch Zusatz von Malz unterstützt. Hat die Gährung begonnen, so scheint der Rohrzucker anderweitiger Hülfe als diejenige, welche in den der Gährung zu Grunde liegenden Bedingungen gegeben ist, entbehren zu können.

Da man häufig an zuckerhaltigen Pflanzensäften, namentlich Rübensaft, eine eigenthümliche Art von Gährung, wobei sich ein schleimiger Stoff bildet, wahrgenommen hat, so soll von dieser *schleimigen Gährung* hier mit wenig Worten die Rede sein. Wir wissen nur so viel davon, daß dieselbe ohne anderweitige äußere Bedingungen von selbst eintritt, wenn die genannten Säfte bei einer Temperatur von 25 bis 30° sich selbst überlassen bleiben. Wahrscheinlich ist, daß sie von stickstoffhaltigen Stoffen, welche durch Berührung mit der Luft eine Veränderung erlitten, ausgehend auf den Zucker übertragen wird, und daß das Typische des Vorganges, nämlich die Entstehung eines schleimigen Stoffes, sich mit anderen Umsetzungen, namentlich Milchsäurebildung, auch wohl alkoholischer Gährung, combinirt. Unter den gasförmigen Produkten, welche sich bilden, ist Kohlensäure und Wasserstoffgas enthalten. Der schleimige Stoff stimmt in seiner Zusammensetzung allerdings mit dem arabischen Gummi überein, es wäre aber sehr gewagt, ihn damit für identisch zu halten; eben so wenig ist es gerechtfertigt, ihn als eine celluloseartige Verbindung zu bezeichnen. Neben ihm hat man in der gegohrenen Flüssigkeit noch Mannit und Milchsäure, zuweilen auch Bernsteinsäure gefunden.

Die Anwendung des Rohrzuckers ist allgemein bekannt. Obschon kein ursprünglicher Bestandtheil unserer gewöhnlichen Nahrungsmittel, und für die Ernährung des Organismus völlig entbehrlich, hat sein Verbrauch als Ergänzungsmaterial für unsere Nahrung eine Verbreitung gefunden, welche immer allgemeiner wird, und welche ihn zu einem der alltäglichen Bedürfnisse stempelt, während er sich uns zuerst als bloßer Luxusgegenstand aufgedrängt hat. Es ist wohl keinem Zweifel unterworfen, daß er zur Verdaulichkeit vieler Speisen wesentlich beiträgt, und die nachtheilige Wirkung mancher Bestandtheile der Nahrung auf den Organismus mildert oder aufhebt. In welchem Grade und Umfange aber dies von ihm gerühmt werden kann, und ob er in jenen Beziehungen durch den Traubenzucker (der in den süßen Früchten als säureeinhüllender Stoff geschätzt werden muß) zu ersetzen sei, ist schwerer zu ermessen.

Die *antiseptischen Wirkungen* des Zuckers sind vielleicht richtiger von der physikalischen Beschaffenheit, in welche er die von ihm eingehüllten thierischen oder pflanzlichen Substanzen versetzt und welche den Bedingungen der Selbstentmischung widersprechen, als von einer derselben entgegentretenden chemischen Action herzuleiten. Die Sache selbst ist längst bekannt, und wird nur von Zeit zu Zeit als etwas Neues aufgetischt. Löst man in irgend einer thierischen Flüssigkeit (Milch, Blut ꝛc.) oder in einem Pflanzensafte so viel Zucker auf, daß das Gemisch Syrupsconsistenz bekommt, so ist dadurch der Gährung und Fäulniß wenigstens für lange Zeit vorgebeugt. Selbst Fleisch läßt sich auf diese Weise conserviren; es muß nur in schmale Streifen geschnitten und der Zucker so dick dazwischen gestreut sein, daß er mittelst des aus dem Fleische exosmotisch heraustretenden Saftes zu einem Syrup von dicker Consistenz zerfließt. Die Hülfe, welche der Zucker beim Einmachen von Früchten

und Fruchtsäften gewährt, ist unter denselben Gesichtspunkt zu bringen, und er würde gewiß für diesen Zweck weit bessere Dienste leisten, wenn er dabei Rohrzucker bliebe.

REGENTS LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Traubenzucker und Fruchtzucker, $C_6H_{12}O_6$.

§. 170. Die gemeinschaftliche Art des Vorkommens und der Bildung rechtfertigt es, diese beiden Zuckerarten, für die man auch die Namen Kreidezucker, Stärkezucker, Honigzucker, Glukose hat, zusammen zu besprechen. Ihrem optischen Verhalten nach werden sie durch die Namen Dextrose für Traubenzucker und Levulose für Fruchtzucker unterschieden. — Die weiße körnige oder mehlige Substanz auf Rosinen, getrockneten Pflaumen, Feigen, desgleichen der krümliche Theil des Honigs ist eine besondere Zuckerart und identisch mit derjenigen, welche durch Einwirkung von Säuren auf Stärke (Dextrin), Rohrzucker, Milchzucker, Inulin, Gummi, Cellulose entsteht. Auch aus den sogenannten Glukosiden, Amygdalin, Salicin, Phloridzin, Populin, den Gerbsäuren läßt sich Traubenzucker abscheiden. — Das Vorkommen des Traubenzuckers und des Fruchtzuckers in den Pflanzen ist nicht nur auf die ihre reichliche Gegenwart durch den Geschmack verrathenden süßen Früchte (die verschiedensten Beerenfrüchte, Obst ꝛc.) beschränkt, sie dürfen vielmehr in allen Zellsäften erwartet werden, welche die Produkte des durch Diastase aufgelösten Amylums oder der diesem in physiologischer Beziehung gleichwerthigen Stoffe enthalten. Genaueres ist aber hierüber nicht ermittelt, und noch weniger läßt sich etwas Klares und Bestimmtes über ihre Beziehungen zur Stoffmetamorphose, überhaupt zu den vitalen Vorgängen im Organismus, aussagen. Es sind immer vorzugsweise saure Zellsäfte, in denen sie in größerer Menge vorkommen; welche Beziehung sie aber zu der sie begleitenden organischen Säure haben, und ob sie beim Reifen der Früchte eine andere als nur passive Rolle übernehmen, darüber können wir keine befriedigende Auskunft geben. Bekannt ist es, wie sehr der Zuckergehalt einer und derselben Frucht nach dem Grade der Reife und nach den klimatischen Bedingungen, unter welchen sie reift, verschieden ist. Der in dem Safte der Früchte vorkommende Zucker ist stets ein Gemisch von Dextrose und Levulose, und zwar nach gleichen Molekülen; es ist also Invertzucker, d. h. dasselbe Gemisch beider Zuckerarten, welches man durch Behandlung von Rohrzucker mit verdünnten Säuren erhält. Läßt man nämlich bei erhöhter Temperatur Säuren auf eine Rohrzuckerlösung einwirken, und untersucht man das Polarisationsverhalten der Lösung, so findet man, daß bei fortgesetzter Einwirkung der Säure die ursprüngliche Ablenkung der Polarisationsebene nach rechts immer mehr abnimmt, und zuletzt in eine Ablenkung nach links übergeht. Der Unterschied zwischen Dextrose und Levulose ist nur in ihrem physikalischen Verhalten zu finden; während die Dextrose die Polarisationsebene nach rechts dreht, wirkt die Levulose linksdrehend. Bemerkenswerth ist, daß bei der Einwirkung von Säuren oder Diastase auf Stärke sich keine Levulose,

sondern nur Dextrose neben Dextrin bildet. Es ist also wahrscheinlich, daß in der lebenden Pflanze der Invertzucker aus vorher gebildetem Traubenzucker entsteht. Bleibt eine concentrirte Lösung von Invertzucker sich selbst überlassen, so scheiden sich nach und nach aus der syrupdicken Flüssigkeit krümliche Krystallmassen ab, deren wässerige Lösung nach rechts polarisirt, während der nicht erstarrte Theil des Gemisches das Verhalten des Fruchtzuckers (Levulose) zeigt. Gerade so wie eine künstlich aus Rohrzucker bereitete Invertzuckerlösung verhalten sich auch Fruchtsäfte. — Im flüssigen Theil des Honigs ist Levulose enthalten, während der krümliche Theil aus Krystallen von Dextrose besteht. Außerdem enthält aber der Honig noch eine andere unkrystallisirbare Zuckerart, welche doppelt so stark wie der Fruchtzucker nach links ablenkt. Die krankhaften Ausschwitzungen mancher Blätter, besonders der Lindenblätter, bestehen nach Bouſſingault aus Rohrzucker, Invertzucker und Dextrin.

Ueber den Gehalt der süßen Fruchtsäfte an Zucker sind viele vergleichende Ermittelungen angestellt, von denen nachfolgende von Freſenius ein um so größeres Interesse darbieten, als sie sich zugleich auch auf die übrigen Bestandtheile der verschiedenen saftigen Früchte ausdehnen: die Analysen beziehen sich auf Beerenfrüchte und Obst aus dem Jahre 1854 und zu Wiesbaden gereift.

I. Beerenfrüchte.

100 Gewichtstheile enthalten:

	Stachelbeeren			Johannisbeeren		Wald-Erdbeeren	Wald-Himbeeren	Wald-Brombeeren	Trauben, weiße Oestreicher
	große rothe	kleine rothe	gelbe mittelgroße	rothe	weiße				
Frucht- u. Traubenzucker . . .	8,063	6,030	6,383	4,78	6,61	3,247	3,597	4,444	13,780
Freie Säure, als Aepfels. berechnet	1,385	1,573	1,078	2,31	2,26	1,650	1,980	1,188	1,020
Eiweißartige Bestandtheile . .	0,441	0,445	0,578	0,45	0,77	0,619	0,546	0,510	0,832
Lösl. Pektinsubst., Gummi, Farbstoff ꝛc. . . .	0,969	0,513	2,112	0,28	0,18	0,145	1,107	1,440	0,498
Aschenbestandtheile	0,317	0,452	0,200	0,54	0,54	0,787	0,270	0,414	0,360
Sa. d. lösl. Subst.	11,148	8,953	10,351	8,36	10,36	6,398	7,500	8,000	16,490
Kerne	2,481	2,442	3,380	4,45	4,94	6,032	8,460	5,210	2,592
Schalen u. Cellul.	0,512		0,442	0,66					
Pektose	0,294	0,515	0,308	0,69	0,53	0,299	0,180	0,387	0,941
Aschenbestandth.*)	0,146	0,069	0,100	0,11	0,12	0,315	0,134	0,074	0,117
Sa. d. unlösl. S.	3,287	2,957	4,130	5,30	5,47	6,331	8,640	5,594	3,533
Wasser	85,565	88,090	86,519	85,84	84,17	87,271	83,860	86,406	79,977
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000

*) Diese Aschenbestandtheil-Procente dürfen, als im Gewichte der Kerne, Schalen ꝛc. schon mit inbegriffen, nicht mit addirt werden.

II. Steinobst.

100 Gewichtstheile enthalten:

	Kirschen, süße hellrothe Glaskirschen	Mirabelle, gelbe gewöhnliche	Reineclaude, gelbgrüne	Pflaume, schwarzblaue	Aprikose, schöne große	Pfirsiche, große holländische
Frucht- und Traubenzucker	13,110	3,584	2,960	1,996	1,140	1,580
Freie Säure, als Aepfelsäure berechnet	0,351	0,582	0,960	1,270	0,898	0,612
Eiweißartige Substanz	0,903	0,197	0,477	0,475	0,832	0,463
Lösliche Pektinsubst., Gummi ꝛc.	2,286	5,772	10,475	2,313	5,929	6,313
Aschenbestandtheile	0,600	0,570	0,318	0,496	0,820	0,422
Summe der lösl. Substanzen	17,250	10,725	15,190	6,550	9,619	9,390
Steine	5,480	5,780	3,250	4,190	4,300	4,629
Schalen und Cellulose	0,450	0,179	0,680	} 0,509	0,967	} 0,991
Pektose	1,450	1,080	0,010		0,148	
Aschenbestandtheile*)	0,090	0,082	0,039	0,041	0,071	0,042
Summe der unlösl. Substanzen	7,380	7,039	3,940	4,699	5,415	5,620
Wasser	75,370	82,236	80,841	88,751	84,966	84,990
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000

III. Kernobst.

100 Gewichtstheile enthalten:

	Reinette, große englische	Taffetas blanc, gelbgrüner Winterapfel	Rothbirne, süße Wirthschaftsbirne
Frucht- und Traubenzucker	5,960	7,580	7,000
Freie Säure, als Aepfelsäure berechnet	0,309	1,040	0,074
Eiweißartige Substanzen	0,520	0,220	0,260
Lösliche Pektinsubstanzen, Gummi ꝛc.	7,608	2,720	3,281
Aschenbestandtheile	0,223	0,440	0,285
Summe der löslichen Substanzen	14,701	12,000	10,900
Kerne	0,070	0,884	0,390
Schalen	} 1,710	0,296	} 3,420
Cellulose		1,129	
Pektose	1,490	1,161	1,340
Aschenbestandtheile*)	0,060	0,032	0,050
Summe der unlöslichen Substanzen	3,270	2,970	5,150
Wasser	82,029	85,030	83,950
	100,000	100,000	100,000

*) Diese Aschenbestandtheil-Procente dürfen, als im Gewichte der Kerne, Schalen ꝛc. schon mit inbegriffen, nicht mit addirt werden.

Nachfolgende Tabelle*) enthält die Resultate der von Bruignet angestellten Untersuchungen, welche sich zugleich auf die Ermittelung des neben Invertzucker in den Früchten vorkommenden Rohrzuckers, sowie der Säure erstreckten. Danach sind in 100 Theilen der Frucht

von	Invertzucker	Rohrzucker	Gesammtzucker	Säure
Im Gewächshaus gezogene Trauben	17,26	0	17,26	0,345
Conservirte Trauben	16,50	0	16,50	0,403
Graue conservirte Reinetten . . .	12,63	3,20	15,83	0,403
Feigen	11,55	0	11,55	0,057
Englische Kirschen	10,00	0	10,00	0,661
Frische Trauben aus Fontainebleau	9,42	0	9,42	0,558
Frische graue Reinetten	8,72	5,28	14,00	1,148
Conservirte Birnen von St. Germain	8,42	0,36	8,78	0,115
Herzkirschen	8,25	0	8,25	0,608
Frische Birnen (Madeleine) . . .	7,16	0,68	7,84	0,287
Weiße Johannisbeeren	6,40	0	6,40	1,574
Erdbeeren (Princesse royale) . .	5,86	0	5,86	0,750
Conservirte Calville-Aepfel . . .	5,82	0,43	6,25	0,253
Reinetten (Reinette d'Angleterre) .	5,45	2,19	7,64	0,633
Frische Himbeeren	5,22	2,01	7,23	1,380
Erdbeeren (Collina d'Ehrhard) . .	4,98	6,33	11,31	0,550
Orangen	4,36	4,22	8,58	0,448
Reineclauden	4,33	1,23	5,56	1,208
Mirabellen	3,43	5,24	8,67	1,288
Apricosen	2,74	6,04	8,78	1,864
Ananas	1,98	11,33	13,31	0,574
Unreife Trauben	1,60	0	1,60	2,485
Pfirsiche	1,07	0,92	1,99	0,783
Citronen	1,06	0,41	1,47	4,706

Das Vorkommen des Trauben- und Fruchtzuckers im Thierkörper ist keineswegs beschränkt auf sein Vorhandensein da, wo er durch die Nahrung dem Organismus entweder unmittelbar zugeführt oder aus der Verdauung stärkemehlhaltiger Substanz hervorgegangen ist; er wird vielmehr noch auf andere Weise sowohl normal gebildet, wie auch als Produkt besonderer Störungen der normalen Functionen des Organismus erzeugt. Findet man ihn im Blute, so kann er dahin vom Magen und Darmkanal aus gelangt sein und es würde sich nur darum handeln, die physiologischen Bedingungen zu ermitteln, durch welche er entweder zerstört wird oder vor der normalen chemischen Zersetzung geschützt bleibt; er kann aber auch von der Leber aus, welche Bernard als ein zuckererzeugendes Organ kennen gelehrt hat, ins Blut übergegangen sein. Da er den oxydirenden und sonstigen zersetzenden Einwirkungen im Blute unterworfen ist, so sind es immer nur sehr geringe

*) Aus: Sachße, „Farbstoffe, Kohlehydrate ꝛc." pag. 217.

Mengen desselben, welche im Blute enthalten sein können und welche vom Blute aus auch in den Harn gelangen; hier kann er aber schon während des Verweilens in der Harnblase durch Verwandlung in Milchsäure zu schnell wieder verschwinden, um sich in dem aus der Harnblase entleerten Urin nachweisen zu lassen. Gelangt das Blut, welchem nach dem Genusse stärkehaltiger Nahrung vom Dümdarme aus (wo hauptsächlich die Umwandlung der Stärke in Zucker durch den pankreatischen Saft vor sich ging) Zucker zugeführt war, nach den Lungen, so wird von hier aus ein um so größerer Theil dieses Zuckers zerstört, je vollkommener die Oxydationswirkung im arteriellisirten Blute ist; bei unterdrückter Respirationsthätigkeit kann daher eine kleine Menge Zucker im Blute bleiben. Lehmann fand in dem Blute der Vena cava inferior beim Pferde Zuckermengen von 0,047—0,117 Procent (0,21—0,49 Procent der trockenen Substanz des Blutes); in dem Blute anderer Venen ebenso wie im Arterienblute des Pferdes konnte er keinen Zucker finden, wohl aber im venösen Blute von Kaninchen, welche mit vegetabilischer Kost gefüttert waren. Die Bernard'schen Versuche, die Erzeugung von Zucker in der Leber betreffend, bestätigte er sowohl an Hunden wie an Pferden. Im Pfortaderblute von Hunden, welche 2 Tage lang keine feste Nahrung bekommen hatten, war keine Spur Zucker vorhanden, in dem Lebervenenblute aber 0,158—0,209 Procent (0,638—0,804 Procent der trockenen Substanz des Blutes); bei Hunden, welche 2 Tage lang mit rohem Rindfleisch gefüttert waren, enthielt das Pfortaderblut gleichfalls keinen Zucker, das Lebervenenblut aber 0,227—0,276 Procent (0,799 bis 0,946 Procent der trockenen Substanz). Poiseuille und Lefort fanden beim Pferde während der Verdauung im arteriellen Blute 0,69, im Ductus thoracicus 2,20, in der Lymphe 4,42 Theile Zucker in 1000 Theilen Flüssigkeit. — Obgleich somit die Erzeugung von Zucker in der Leber erwiesen ist, so ist doch der Gehalt der Leber selbst an Zucker noch sehr zweifelhaft und wird sehr bestritten. Es wird freilich stets Zucker in der Leber gefunden, dieser scheint sich aber erst nach dem Tode aus dem darin enthaltenen Glykogen zu bilden (s. §. 159). — Im Eiweiß und Dotter der Eier ist constant etwas Zucker enthalten und seine Menge nimmt bei der Bebrütung zu. In der Allantois- und Amnios-Flüssigkeit, sowie im Muskelsafte, ist er ebenfalls gefunden worden. — Für den großen Gehalt des Harns an Traubenzucker in der Zuckerharnruhr (Diabetes mellitus) fehlt es bis jetzt noch an aller physiologischen Erklärung. Bei dieser bis jetzt nur an Menschen beobachteten Krankheit (die sich künstlich aber auch bei Thieren erzeugen läßt) werden täglich bedeutende Mengen Zucker durch den Harn entleert; der Procentgehalt desselben an Zucker beträgt durchschnittlich 3—5, kann aber bis zu der enormen Höhe von 13 steigen. Durch Ausschluß stärke- und zuckerhaltiger Nahrung kann die Zuckermenge zwar sehr vermindert, aber nicht zum Verschwinden gebracht werden. Es ist nicht wohl anzunehmen, daß die nächste Ursache des so reichlichen Vorhandenseins von Zucker nur in mangelnder Zersetzung desselben innerhalb der Säftecirculation liege, vielmehr scheint der Organismus zugleich der Herd abnormer Zucker-

erzeugung zu sein. Außer dem Harn enthalten bei der Zuckerharnruhr auch die serösen Flüssigkeiten des Speichels, der Magensaft, selbst zuweilen der Schweiß Zucker; im Gehirn, Rückenmark und Pankreas ist er aber nicht gefunden. — Noch weniger aufgeklärt ist die schon kurz erwähnte künstliche Erzeugung von Diabetes, wie sie sich bei Thieren durch Verletzung eines gewissen Punktes im Grunde der vierten Hirnhöhle, sowie durch Injection verschiedener Flüssigkeiten ins Blut ꝛc. zeigt.

§. 171. Die Darstellung des Traubenzuckers aus dem Safte von Weintrauben oder anderen süßen Früchten beruht einfach auf der Fällung der vorhandenen Säuren durch Kalk und Abdampfung des klaren Filtrats; sie gewährt aber als Gegenstand technischer Unternehmung keinen Vortheil gegenüber der Fabrikation des Traubenzuckers aus Stärke. Diese darf mit Recht zu den landwirthschaftlich-technischen Gewerben gerechnet werden, und hat als solches lange Zeit eine große und umfangreiche Bedeutung gehabt, so lange die Fabrikation nämlich durch Ueberproduction der Kartoffel ein Motiv war, diese Frucht höher zu verwerthen als es unter gewissen Localverhältnissen auf andere Weise möglich schien. Mit dem Aufhören jener Bedingung, namentlich in Folge des Auftretens der Kartoffelkrankheit und des allgemeinen höher gesteigerten Werthes der landwirthschaftlichen Erzeugnisse, ist die fabrikmäßige Darstellung des Traubenzuckers aus Stärke oder eines syrupartigen ähnlichen Produktes in den meisten Gegenden wieder verschwunden. Während er damals durch seine Wohlfeilheit als Concurrent geringer Rohrzuckersorten oder in Syrupform als Verfälschungsmittel des Rohrzuckersyrups, auch wohl des Honigs, einen großen Markt fand, ist seine Verwendung jetzt fast nur noch darauf beschränkt, daß er als Hülfsmaterial zur Bierbrauerei und besonders als Verstärkungsmittel des Weinmostes dient. Die Umwandlung der Stärke in Traubenzucker kann entweder, wie Kirchhoff zuerst gelehrt hat, durch Säuren oder durch Diastase geschehen. Unter den Säuren empfiehlt sich am meisten die Schwefelsäure, sowohl wegen ihrer kräftigen Wirkung als durch ihre Wohlfeilheit und weil ihre Entfernung aus dem Gemische, nachdem der Proceß beendigt ist, leicht bewerkstelligt werden kann. Was den eigentlichen Zuckerbildungsproceß betrifft, so kommt es dabei auf das richtige Verhältniß von Stärke, Schwefelsäure und Wasser und auf die Zeitdauer des Kochens an. Bei der Fabrikation im Großen hat sich herausgestellt, daß bei einem Verhältniß der Materialien von 2 Theilen Schwefelsäure, 300 Theilen Wasser und 100 Theilen Stärke die Zuckerbildung nach höchstens 1 bis 2stündigem Kochen beendet ist und daß es nicht einmal so lange dauern darf oder ein etwas kleineres Quantum Schwefelsäure genommen werden muß, wenn das Fabrikat Syrupform behalten soll; soll ganz fester Stärkezucker gewonnen werden, so nimmt man bis zu 4 Theilen Schwefelsäure. Das Kochen geschieht entweder in kupfernen Kesseln, welche durch directes Feuer erhitzt werden, oder in starken hölzernen Bottichen, in welche mittelst eines bleiernen Rohres Wasserdampf von einem Dampfkessel aus hineingeleitet wird. Die Anwendung kupferner Kessel ist wegen der durch gleichzeitige Einwirkung von Luft und Säure auf das Kupfer

unvermeidlichen Verunreinigung der Lösung mit Kupfervitriol sehr bedenklich und wird um so gefährlicher, in je kleinerem Maßstabe gearbeitet wird, da bei kleineren Portionen der Flüssigkeitsrand, wo also Säure, Luft und Metall aufeinander wirken, im Verhältniß zu der Flüssigkeitsmenge größer ist. In dem Kochgefäß befindet sich zuerst das Gemisch von Wasser und Schwefelsäure; nachdem dasselbe bis zum Kochen erhitzt ist, läßt man die mit Wasser angerührte Stärke portionsweise zu der fortdauernd im Kochen erhaltenen Flüssigkeit fließen und fügt immer erst dann eine neue Portion Stärkemilch hinzu, wenn die frühere aufgelöst ist. Die Vertheilung des Wassers muß so geschehen, daß, wenn im Ganzen 300 Theile Wasser auf 2 Theile Schwefelsäure und 100 Theile Stärke kommen sollen, von diesem Wasser etwa zwei Drittel von vorn herein sich in dem Siedegefäß befinden, das übrige Drittel zum Anrühren der Stärke dient. Nachdem alle Stärke aufgelöst ist, setzt man das Kochen noch $^1/_2$ bis 1 Stunde fort und prüft, ehe es beendigt ist, das Gemisch von Zeit zu Zeit, ob es noch Dextrin oder wohl gar unveränderte Stärke enthält: Dextrin erkennt man an der Fällung durch Alkohol, Stärke an der Jodreaction. Hat man sich überzeugt, daß alle Stärke in Zucker umgewandelt ist, so folgt nun das Neutralisiren der Säuren durch kohlensaures Calcium. Man kann hierzu gemahlenen Kalkstein, Kreide oder einen kalkreichen Mergel anwenden und hat nur darauf zu achten, daß die Schwefelsäure zwar vollständig abgestumpft werde, vom kohlensauren Calcium aber auch kein Ueberschuß in Anwendung komme, da derselbe die Klärung erschwert. Aetzkalk zur Neutralisation zu verwenden, ist nicht rathsam: es ist kaum eine so rasche Vertheilung desselben in der ganzen Flüssigkeit möglich, daß nicht ein Theil desselben an Stellen, wo in seiner Umgebung die Schwefelsäure bereits neutralisirt ist, auf den Zucker zerstörend einwirken sollte. Das neutralisirte Gemisch läßt man stehen, bis der Gyps sich abgesetzt hat und bringt die abgedampfte geklärte Flüssigkeit auf ein Filter mit Knochenkohle. Der Verbrauch der letzteren zu diesem Zwecke beträgt ungefähr $^1/_{10}$ bis $^1/_7$ vom Gewichte der verarbeiteten Stärke. Den größtentheils aus Gyps bestehenden Bodensatz in den Sedimentirgefäßen bringt man auf ein Leinwandfilter, wäscht ihn noch mit etwas Wasser aus und fügt dieses Filtrat zu der klaren Flüssigkeit, ehe dieselbe auf die Kohle kommt. Die von der Kohle ablaufende Zuckerlösung hat bei dem angegebenen Verhältnisse der Materialien die Concentration von etwa 15—16° B. Sie wird zunächst bis 30° B. abgedampft, und giebt, nachdem der ausgeschiedene Gyps sich abgesetzt hat, einen zu vielen Verwendungszwecken, z. B. als alkoholerzeugendes Material dem Weinmoste oder der Bierwürze zugesetzt, unmittelbar anwendbaren Syrup; zu feinerem Backwerk, Liqueuren und überhaupt allen Verwendungen, wobei helle Farbe und Reinheit des Geschmacks wesentlich in Betracht kommen, läßt man ihn noch einmal durch gekörnte Kohle gehen und soll das Fabrikat als fester Krümelzucker verkauft werden, so ist ein ferneres Abdampfen bis 40 bis 41° B. erforderlich. Gall hat darauf aufmerksam gemacht, daß das nach dem vollständigen Neutralisiren der Schwefelsäure in der Stärke-

zuckerlösung zurückbleibende kohlensaure Calcium eine nachtheilige Einwirkung auf die Reinheit und überhaupt die Qualität des Zuckers ausübt und daher empfohlen, der neutralisirten Flüssigkeit Essigsäure zuzusetzen, deren etwa im Ueberschusse angewandter Antheil beim nachherigen Abdampfen sich verflüchtigt.

Die Darstellung des Stärkezuckers mittelst Diastase gelingt nie vollständig; es bleibt vielmehr selbst bei Anwendung einer verhältnißmäßig großen Menge von Diastase und langer Einwirkung derselben immer ein Theil Dextrin beigemischt, weshalb der so gewonnene Zucker Syrupform behält. Der Proceß beruht auf denselben Vorgängen, welche bei dem Einmaischen mehliger Substanzen zum Zwecke der Alkoholerzeugung in Betracht kommen und bedarf daher um so weniger einer besonderen Darlegung, da er bisher mehr ein technisches Problem geblieben ist als ein rentirendes und allgemeiner eingeführtes Fabrikationsverfahren.

Es ist hier noch die von Melsens angeregte Benutzung von Cellulose zur Fabrikation von Traubenzucker zu erwähnen. Sie gründet sich darauf, daß nach seinen Beobachtungen die Cellulose, gleichwie sie bei gewöhnlicher Temperatur in concentrirter Schwefelsäure sich löst und in Traubenzucker übergeht, wenn diese Lösung nachher mit Wasser verdünnt und längere Zeit gekocht wird, bei einer 180—200° betragenden Temperatur auch durch verdünnte Schwefelsäure in Traubenzucker übergeführt werden kann. Der Säuregehalt der Flüssigkeit beträgt bei den von Melsens angestellten Versuchen 2—5 Procent. Materialien, welche die Cellulose in sehr cohärentem Zustande enthalten, sollen zuvor mit Salpetersäure behandelt werden, ähnlich wie es mit der Stärke bei der Dextrinfabrikation geschieht. Die nach dem Neutralisiren der Schwefelsäure gewonnene Zuckerlösung wird entweder derselben weiteren Procedur unterworfen, wie die aus Stärke dargestellte, oder als Material zur Alkoholerzeugung benutzt.

Die Menge des in Deutschland producirten Stärkezuckers betrug im Jahre 1874 (in 60 Fabriken) 360,000 Centner Syrup und 500,000 Centner Zucker. Der in den Handel kommende Stärkezucker ist nie ganz rein, sondern enthält außer Zucker (62—76 Proc.), noch Dextrin (9 bis 17 Proc.), Wasser (11—20 Proc.) und andere fremde Bestandtheile (2—7 Proc.).

§. 172. Zusammensetzung, Eigenschaften, Zersetzungsprodukte, Erkennung und quantitative Bestimmung des Frucht- und Traubenzuckers. Was die Zusammensetzung des Trauben- und Fruchtzuckers betrifft, so läßt sich im Allgemeinen dasselbe darüber sagen, wie von den übrigen Kohlehydraten: daß wir uns vorläufig mit den Zahlen begnügen müssen, welche die relative und absolute Zahl der Elementaratome ausdrücken. Die beiden Wassermoleküle, welche der krystallisirte Traubenzucker bei 100° verliert, sind nur als Krystallisationswasser anzusehen, während er einen weiteren Wasserverlust nicht verträgt, ohne sich zu zersetzen.

Physikalische Eigenschaften. Der Traubenzucker hat zwar große Neigung zu krystallisiren, braucht aber immer eine viel längere Zeit, um

aus dem syrupartigen Zustande in den krystallinischen überzugehen. Die Krystalle bleiben auch, selbst wenn sie sich langsam und in einer großen Menge erstarrender Substanz bilden, nur klein, und nur selten findet man unter denselben einzelne, an welchen die rhomboidal prismatische Form deutlich hervortritt; es sind meist körnige oder auch blumenkohlartige Zusammengruppirungen kleiner und unregelmäßig ausgebildeter nadelförmiger oder blätteriger Partikelchen. Concentrirter Syrup erstarrt zu einer weißen, mehr oder weniger feuchten gleichartigen Masse, welche nach dem Zerkleinern krümelig mehlig erscheint, aus einer minder concentrirten Lösung erhält man Gemische von honigartiger Beschaffenheit. Zu seiner Auflösung braucht der Traubenzucker sein $1\frac{1}{3}$ faches Gewicht kalten Wassers; mit der Temperatur steigert sich die Löslichkeit so, daß er in jedem Verhältniß kochenden Wassers löslich ist. Die Auflösung geht aber selbst in heißem Wasser viel langsamer vor sich, als man nach dieser Leichtlöslichkeit erwarten sollte. Darum schmeckt auch fester Traubenzucker nicht sehr süß, während seine wässerige Lösung von einer gleich concentrirten Rohrzuckerlösung an Süßigkeit nur um das $2\frac{1}{2}$ fache übertroffen wird. Eine specifische Verschiedenheit in der Art des süßen Geschmacks läßt sich gegen Rohrzucker nicht erkennen. Die Consistenz des Traubenzucker- oder Fruchtzuckersyrups ist geringer wie diejenige einer Rohrzuckerlösung von demselben Wassergehalte. In absolutem Alkohol ist der Traubenzucker fast unlöslich, in wässerigen Alkoholgemischen ist er löslich nach Maßgabe des größeren Wassergehaltes und der höheren Temperatur. Aus einer in der Wärme bereiteten concentrirten weingeistigen Lösung scheiden sich beim Erkalten Krystalle ab, welche einen Theil des adhärirenden Weingeistes hartnäckig festhalten. Das specifische Gewicht des Traubenzuckers beträgt 1,386 bei 17,5° C. — Das optische Verhalten des Traubenzuckers, so weit es sich auf die Ablenkung der Polarisationsebene durch die wässerige Lösung desselben bezieht, ist bereits beim Rohrzucker abgehandelt und darf hier nur noch hinzugefügt werden, daß jenes Verhalten zu einem Hülfsmittel der quantitativen Bestimmung der in einer Flüssigkeit enthaltenen Menge Traubenzucker dienen kann, sofern die Voraussetzung zulässig ist, daß keine in optischer Beziehung sich anders verhaltenden oder das Verhalten des Traubenzuckers modificirenden Stoffe gegenwärtig sind. Es kann z. B. der Zuckergehalt des diabetischen Harns auf diese Weise geprüft werden, und ist bei dieser Prüfung die vorausgehende Reinigung des Harns durch Bleiessig zu empfehlen, wenn derselbe nicht gleich von vornherein hinreichend klar sein sollte.

Verhalten in der Wärme. Der Traubenzucker fängt schon bei 60° an Wasser abzugeben, wird bei 70° teigig und verliert bei 100°, indem er das Ansehen eines dicken Syrups annimmt, den Rest der 2 Moleküle (9,09 Procent) Krystallwasser. Löst man ihn alsdann in Wasser wieder auf, so zeigt sich seine Neigung zu krystallisiren nicht vermindert und ebenso wenig sein Verhalten im polarisirten Lichte geändert. Ueber 100° hinaus erhitzt, fängt er an sich zu färben und geht bei 170° in Karamel und Glukosan, $C_6H_{10}O_5$, über; bei stärkerem Erhitzen giebt er dieselben Produkte wie der Rohrzucker.

Mit concentrirter Schwefelsäure giebt der Traubenzucker Dextrose-schwefelsäure, $C_{24} H_{40} O_{20} SO_3$. Salpetersäure oxydirt ihn zu Zuckersäure, Weinsäure und Oxalsäure. Der Fruchtzucker giebt statt Weinsäure Traubensäure. Concentrirte Salpetersäure giebt mit Traubenzucker Nitroglukose.

Verhalten zu Basen und Salzen. Obschon sich der Traubenzucker mit verschiedenen Basen chemisch verbindet, so ist doch die Darstellung dieser Verbindungen durch die Eigenthümlichkeit des Traubenzuckers (und Fruchtzuckers) im Gegensatze zum Rohrzucker, von basischen Substanzen, namentlich den Alkalien und alkalischen Erden chemisch stark afficirt und verändert zu werden, sehr erschwert.

Traubenzucker-Kali. Kommt wässeriges Kali mit Traubenzucker (oder Fruchtzucker) in Berührung, so löst sich dieser rasch auf, die Auflösung färbt sich aber alsbald selbst bei Abschluß der Luft bräunlich gelb, bei längerer Einwirkung braun und schon in ganz kurzer Zeit findet man den Zucker zerstört. Vermischt man dagegen eine alkoholische Aetzkalilösung mit einer alkoholischen Lösung von Traubenzucker, so entsteht ein weißer flockiger Niederschlag, der, wenn er sich abgesetzt hat, von klebriger Beschaffenheit ist, und mit Alkohol längere Zeit in Berührung sein kann, ohne sich weiter zu verändern. Diese Verbindung von noch zweifelhafter Zusammensetzung schmeckt und reagirt stark alkalisch, löst sich in jedem Verhältniß in Wasser, gar nicht in Alkohol, wohl aber in verdünntem Weingeist. Die wässerige Lösung verhält sich wie ein Gemisch von Kali und Zuckerlösung, färbt sich also rasch und der Zucker kann nicht wieder daraus dargestellt werden, während, wenn die Verbindung nur mit Alkohol in Berührung war, durch Zusatz einer Säure der Zucker unverändert daraus abgeschieden wird. Das Traubenzucker-Kali ist insofern von Interesse, als sein Verhalten zu Alkohol ein Mittel an die Hand giebt, die kleinsten Mengen Traubenzucker aus einer Flüssigkeit zu concentriren, so daß dadurch seine weitere Constatirung ermöglicht wird. Man dampft die Flüssigkeit ab, extrahirt den Rückstand mit starkem Weingeist und fügt zu der Auflösung eine alkoholische Kalilösung; nachdem von dem entstandenen Niederschlage das weingeistige Gemisch abgegossen ist, kann man denselben der weiteren Prüfung unterwerfen. — Traubenzucker-Natron verhält sich ganz so wie die Kaliverbindung. — Traubenzucker-Baryt entsteht, wenn eine weingeistige Lösung von Traubenzucker mit einer schwach weingeistigen Barytlösung vermischt, der entstandene weiße Niederschlag mit Weingeist, dann mit Aether ausgewaschen, zwischen Fließpapier abgepreßt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wird. Das Präparat soll reiner werden, wenn man statt der weingeistigen Lösung des Baryts und des Zuckers eine verdünnte Lösung beider in Holzgeist anwendet. Die Verbindung ist in Wasser leicht löslich; im trockenen Zustande kann sie bis 100° erhitzt werden, ohne eine Zersetzung zu erleiden, die wässerige Lösung wird aber alsbald braun, indem sich der Zucker zersetzt. Die Kalkverbindung wird dargestellt, indem man die frisch bereitete Lösung Kalk in Traubenzuckerlösung rasch mit Alkohol vermischt. — Traubenzucker-Bleioxyd wird aus

einer wässerigen Traubenzuckerlösung durch eine ammoniakalische Bleizuckerlösung gefällt und nach dem Auswaschen im luftleeren Raume getrocknet. — Die Lösungen der Salze leicht reducirbarer Metalloxyde, z. B. Silberoxyd, Quecksilberoxydul, geben mit Traubenzuckerlösung Niederschläge, in welchen das betreffende Oxyd durch den Traubenzucker sehr bald reducirt wird. — Mit Chlornatrium verbindet sich Traubenzucker in mehreren Verhältnissen. Diese Verbindungen sind krystallinisch und entstehen einfach durch Verdampfen einer kochsalzhaltigen Traubenzuckerlösung. Da sie mehr salzig als süß schmecken und aus diabetischem Harn, wenn derselbe viel Kochsalz enthält, erhalten werden, so haben sie zu dem Irrthum Veranlassung gegeben, es existire in dem Harn bei einer gewissen Art von Harnruhr eine geschmacklose Zuckerart. Man kennt bis jetzt drei gut krystallisirende Verbindungen von Traubenzucker mit Chlornatrium.

Zersetzung des Traubenzuckers unter dem Einfluß starker Basen. Läßt man in wässeriger Lösung Traubenzucker oder Fruchtzucker mit Alkalien in Berührung, so verschwindet oder (wenn Alkali im Ueberschuß vorhanden war) vermindert sich die alkalische Reaction alsbald, indem gleichzeitig die vorher farblose Flüssigkeit eine gelbliche, beim Erwärmen sich bräunende Färbung annimmt. Statt des Zuckers findet man an das Alkali gebunden, eine aus der Umsetzung seiner Elemente hervorgegangene Säure, welche von Persoz entdeckt, von Mulder weiter untersucht und Glucinsäure benannt worden ist. Zugleich entwickelt sich ein namentlich beim Erwärmen stark hervortretender Geruch, derselbe, welcher die Entstehung von Karamel begleitet und daher gewöhnlich als Karamelgeruch bezeichnet wird; er rührt von einem, Silbersalze leicht reducirenden, flüchtigen Stoffe her. Ganz so wie die Alkalien wirken auch die alkalischen Erden: mischt man eine heiße gesättigte Lösung von Barythydrat mit entwässertem Traubenzucker, so geht die Reaction sehr rasch und lebhaft vor sich, indem glucinsaures Baryum entsteht. Die Wirkung der kohlensauren Alkalien ist schwächer, aber auch von ihnen und selbst von den sauren kohlensauren Alkalien wird der Traubenzucker (unter Kohlensäureentwickelung) zersetzt.

Die außerdem auch unter den Produkten der längeren Einwirkung von Säuren auf Zucker enthaltene Glucinsäure wird dargestellt, indem man zu der Auflösung ihres Calcium- oder Baryumsalzes basisch essigsaures Blei setzt, den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zerlegt, und die Auflösung im Vaccum verdunstet. Sie ist im reinen Zustande vollkommen farblos, gewöhnlich aber durch die mit ihr zugleich entstandene Apoglucinsäure oder Melasinsäure mehr oder weniger dunkel gefärbt. Getrocknet erscheint sie als eine amorphe zerreibliche Masse, welche sich in Wasser und Alkohol leicht löst, an der Luft zerfließt und sich jenseits 100° zersetzt. Sie schmeckt und reagirt sauer. Die wässerige Lösung färbt sich beim Kochen an der Luft. Ihre Zusammensetzung wird ausgedrückt durch die Formel $C_{12} H_{18} O_9$. Ihre Salze sind unkrystallinisch, die meisten in Wasser löslich. — Läßt man die Bedingungen, unter welchen sich Glucinsäure aus Traubenzucker bildet, noch weiter fortwirken,

so entsteht die schwarzbraun gefärbte Melasinsäure, $C_{12} H_{10} O_5$ oder durch gleichzeitige Sauerstoffabsorption die sepiabraune Apoglucinsäure, Verbindungen, über welche wir noch unbefriedigend unterrichtet sind.

Von besonderem Interesse ist das Verhalten des Traubenzuckers (und des ihm in diesen gleich wie in allen verwandten Beziehungen vollkommen gleichenden Fruchtzuckers), welches er darbietet, wenn er zugleich mit Alkalien und mit reducirbaren Oxyden, Chloriden ꝛc. zusammenkommt: er zeigt sich dann in hohem Grade geneigt, Sauerstoff aus jenen Verbindungen aufzunehmen und wirkt so als eines der kräftigsten wässerigen Reductionsmittel. Es ist wohl zuvörderst die durch den Einfluß des Alkalis entstehende Glucinsäure, gegen welche sich dieser Oxydationsproceß richtet und zwar um so mehr, wenn sie durch die andauernde Einwirkung der überschüssig vorhandenen alkalischen Substanz zu einer fortgesetzten Umsetzung ihrer Elemente disponirt ist. — Nicht nur unorganische Oxyde, sondern auch manche organische Verbindungen können durch eine alkalische Traubenzuckerlösung reducirt werden. Am deutlichsten zeigt sich dies an organischen Farbstoffen, z. B. dem Indigblau, welches mit einem solchen Gemische erwärmt zu Indigweiß wird. Wir werden hierbei daran erinnert, daß im thierischen Körper der vom Magen und Darmkanal aus ins Blut übergeführte Traubenzucker, indem er vermöge der alkalischen Beschaffenheit des Blutes zur Oxydation disponirt wird, sich des im arteriellen Blute aufgelösten freien Sauerstoffs in einer Weise bemächtigt, wodurch er den Angriff dieses Sauerstoffs gegen andere Bestandtheile des Blutes abwehrt und überhaupt auf den ganzen Assimilationsproceß in einer ganz anderen Weise einwirkt, als wenn er, ehe er in die Circulation überging, in Milchsäure umgewandelt war.

Was das Verhalten des Traubenzuckers gegen Metalloxyde betrifft, so kann er diesen, wenn sie leicht reducirbar, und namentlich zugleich starke Basen sind oder zu solchen werden, nachdem sie einen Theil ihres Sauerstoffs verloren haben, auch ohne Mitwirkung eines Alkalis Sauerstoff entziehen. Dies zeigt sich u. a. in der Art und Weise, wie er aus Silberlösung, Goldlösung und salpetersaurem Queckſilber beim Kochen die Metalle, aus einer Sublimatlösung Kalomel, abscheidet. Wird eine Traubenzuckerlösung mit Bleisuperoxyd gekocht, so entwickelt sich Kohlensäure und es entsteht ameisensaures und kohlensaures Blei, wenn das Bleisuperoxyd im Ueberschuß vorhanden war; ist aber die Menge desselben nicht ausreichend, um durch die Hälfte seines Sauerstoffs den vorhandenen Zucker vollständig zu Ameisensäure und Kohlensäure zu oxydiren, so findet man nach vollendeter Einwirkung einen Theil des Bleioxydes an Zuckersäure und andere unvollkommenere Oxydationsprodukte des Zuckers gebunden.

§. 173. Die Trommer'sche Zuckerprobe beruht auf der Art der Einwirkung einer alkalischen Zuckerlösung gegen Kupferoxyd. Gießt man zu Kali- oder Natronlauge eine Auflösung von schwefelsaurem Kupfer, so bildet sich ein hellblauer Niederschlag von Kupferhydroxyd, welcher beim Kochen des Gemisches durch Verlust von Wasser schwärzlich wird. Enthält aber die Alkalilösung zugleich Rohrzucker, Invertzucker, Traubenzucker, Fruchtzucker,

Dextrin oder Milchzucker gelöst, so entsteht beim Zusatz einer Kupferlösung kein Niederschlag, sondern die Flüssigkeit bleibt klar und nimmt eine dunkelblaue Färbung an, welche nach Maßgabe der Menge des so in Auflösung erhaltenen Kupferoxydes intensiver ist. Eine bestimmte Menge des vorhandenen Kohlehydrates kann nur eine gewisse Menge Kupferoxyd gelöst enthalten; fügt man daher einen Ueberschuß von Kupfervitriol hinzu, so löst sich der zuerst entstandene Niederschlag beim Umschütteln nur theilweise wieder auf und die intendirte Reaction tritt nachher nicht so deutlich hervor, als wenn jener Ueberschuß vermieden war. Sie verlangt aber auch umgekehrt, um in vollster Stärke zu erscheinen, ein dem vorhandenen Quantum des aufgelösten Kohlehydrates möglichst nahe entsprechendes Mengenverhältniß des zugesetzten Kupfersalzes. Aus der alkalischen blauen Flüssigkeit wird sich nun, je nachdem das eine oder das andere der genannten Kohlehydrate darin enthalten ist, entweder alsbald und schon bei gewöhnlicher Temperatur oder nach längerer Zeit und beim Erwärmen Kupferoxydul abscheiden, indem zugleich die blaue Farbe verschwindet. Zweierlei ist nämlich für diese organischen Stoffe charakteristisch: daß sie vermöge der Zersetzungsprodukte, welche sie unter dem Einflusse des Alkalis liefern, das Kupferoxyd zu Kupferoxydul reduciren, sodann aber auch, daß sie die Ausscheidung des Kupferoxyduls nicht hindern. Viele andere organische Stoffe verhalten sich ihnen in ersterer Beziehung ähnlich, aber nicht zugleich in der anderen; ihre Gegenwart kann sogar dadurch, daß sie das durch Reducirung entstandene Kupferoxydul aufgelöst erhalten, die Reaction des anwesenden Zuckers, Dextrins ꝛc. verdecken. Ist letzteres nicht der Fall, so geben sich durch die intensiv rothe Färbung und feine Zertheilung des ausgeschiedenen Kupferoxyduls die minutiösesten Mengen eines jener Stoffe zu erkennen: bei ein Hunderttausendstel in der Auflösung enthaltener Substanz bildet sich noch ein deutlicher Niederschlag von Kupferoxydul; ein Millionstel verursacht einen im reflectirten Lichte hervortretenden eigenthümlichen röthlich grünen Schiller. Traubenzucker und Fruchtzucker bewirken die Ausscheidung von Kupferoxydul schon bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb weniger Minuten, sehr schnell beim Erwärmen; ähnlich verhalten sich auch Milchzucker und Invertzucker; Dextrin verlangt Erwärmung bis mindestens 85°; reiner Rohrzucker dagegen wirkt nicht eher, als bis er durch fortgesetztes Kochen der Flüssigkeit seine Krystallisirbarkeit und das Vermögen, die Polarisationsebene nach rechts abzulenken, verloren hat. Dies geschieht zwar auch bei gewöhnlicher Temperatur, aber erst innerhalb mehrerer Tage. Außerdem kann man noch andere Unterscheidungsmerkmale zu Hülfe nehmen, z. B. für das Dextrin seine Fällbarkeit durch Alkohol aus der wässerigen Lösung, für den Milchzucker die Eigenschaft, durch Kochen mit Salpetersäure Schleimsäure zu bilden, auch wohl in geeigneten Fällen, namentlich bei hinreichender Menge des Materials, das Polarisationsverhalten der Lösung. Stärke, Inulin, arabisches Gummi und Pflanzenschleim geben in alkalischer Lösung mit Kupfersalzen nicht eine blaue Flüssigkeit, sondern einen hellblauen Niederschlag, welcher als eine Verbindung jener Substanzen mit Kupferoxyd angesehen werden

so entsteht die schwarzbraun gefärbte Melasinsäure, $C_{12} H_{10} O_5$ oder durch gleichzeitige Sauerstoffabsorption die sepiabraune Apoglucinsäure, Verbindungen, über welche wir noch unbefriedigend unterrichtet sind.

Von besonderem Interesse ist das Verhalten des Traubenzuckers (und des ihm in diesen gleich wie in allen verwandten Beziehungen vollkommen gleichenden Fruchtzuckers), welches er darbietet, wenn er zugleich mit Alkalien und mit reducirbaren Oxyden, Chloriden ꝛc. zusammenkommt: er zeigt sich dann in hohem Grade geneigt, Sauerstoff aus jenen Verbindungen aufzunehmen und wirkt so als eines der kräftigsten wässerigen Reductionsmittel. Es ist wohl zuvörderst die durch den Einfluß des Alkalis entstehende Glucinsäure, gegen welche sich dieser Oxydationsproceß richtet und zwar um so mehr, wenn sie durch die andauernde Einwirkung der überschüssig vorhandenen alkalischen Substanz zu einer fortgesetzten Umsetzung ihrer Elemente disponirt ist. — Nicht nur unorganische Oxyde, sondern auch manche organische Verbindungen können durch eine alkalische Traubenzuckerlösung reducirt werden. Am deutlichsten zeigt sich dies an organischen Farbstoffen, z. B. dem Indigblau, welches mit einem solchen Gemische erwärmt zu Indigweiß wird. Wir werden hierbei daran erinnert, daß im thierischen Körper der vom Magen und Darmkanal aus ins Blut übergeführte Traubenzucker, indem er vermöge der alkalischen Beschaffenheit des Blutes zur Oxydation disponirt wird, sich des im arteriellen Blute aufgelösten freien Sauerstoffs in einer Weise bemächtigt, wodurch er den Angriff dieses Sauerstoffs gegen andere Bestandtheile des Blutes abwehrt und überhaupt auf den ganzen Assimilationsproceß in einer ganz anderen Weise einwirkt, als wenn er, ehe er in die Circulation überging, in Milchsäure umgewandelt war.

Was das Verhalten des Traubenzuckers gegen Metalloxyde betrifft, so kann er diesen, wenn sie leicht reducirbar, und namentlich zugleich starke Basen sind oder zu solchen werden, nachdem sie einen Theil ihres Sauerstoffs verloren haben, auch ohne Mitwirkung eines Alkalis Sauerstoff entziehen. Dies zeigt sich u. a. in der Art und Weise, wie er aus Silberlösung, Goldlösung und salpetersaurem Quecksilber beim Kochen die Metalle, aus einer Sublimatlösung Kalomel, abscheidet. Wird eine Traubenzuckerlösung mit Bleisuperoxyd gekocht, so entwickelt sich Kohlensäure und es entsteht ameisensaures und kohlensaures Blei, wenn das Bleisuperoxyd im Ueberschuß vorhanden war; ist aber die Menge desselben nicht ausreichend, um durch die Hälfte seines Sauerstoffs den vorhandenen Zucker vollständig zu Ameisensäure und Kohlensäure zu oxydiren, so findet man nach vollendeter Einwirkung einen Theil des Bleioxydes an Zuckersäure und andere unvollkommenere Oxydationsprodukte des Zuckers gebunden.

§. 173. Die Trommer'sche Zuckerprobe beruht auf der Art der Einwirkung einer alkalischen Zuckerlösung gegen Kupferoxyd. Gießt man zu Kali- oder Natronlauge eine Auflösung von schwefelsaurem Kupfer, so bildet sich ein hellblauer Niederschlag von Kupferhydroxyd, welcher beim Kochen des Gemisches durch Verlust von Wasser schwärzlich wird. Enthält aber die Alkalilösung zugleich Rohrzucker, Invertzucker, Traubenzucker, Fruchtzucker,

Dextrin oder Milchzucker gelöst, so entsteht beim Zusatz einer Kupferlösung kein Niederschlag, sondern die Flüssigkeit bleibt klar und nimmt eine dunkelblaue Färbung an, welche nach Maßgabe der Menge des so in Auflösung erhaltenen Kupferoxydes intensiver ist. Eine bestimmte Menge des vorhandenen Kohlehydrates kann nur eine gewisse Menge Kupferoxyd gelöst enthalten; fügt man daher einen Ueberschuß von Kupfervitriol hinzu, so löst sich der zuerst entstandene Niederschlag beim Umschütteln nur theilweise wieder auf und die intendirte Reaction tritt nachher nicht so deutlich hervor, als wenn jener Ueberschuß vermieden war. Sie verlangt aber auch umgekehrt, um in vollster Stärke zu erscheinen, ein dem vorhandenen Quantum des aufgelösten Kohlehydrates möglichst nahe entsprechendes Mengenverhältniß des zugesetzten Kupfersalzes. Aus der alkalischen blauen Flüssigkeit wird sich nun, je nachdem das eine oder das andere der genannten Kohlehydrate darin enthalten ist, entweder alsbald und schon bei gewöhnlicher Temperatur oder nach längerer Zeit und beim Erwärmen Kupferoxydul abscheiden, indem zugleich die blaue Farbe verschwindet. Zweierlei ist nämlich für diese organischen Stoffe charakteristisch: daß sie vermöge der Zersetzungsprodukte, welche sie unter dem Einflusse des Alkalis liefern, das Kupferoxyd zu Kupferoxydul reduciren, sodann aber auch, daß sie die Ausscheidung des Kupferoxyduls nicht hindern. Viele andere organische Stoffe verhalten sich ihnen in ersterer Beziehung ähnlich, aber nicht zugleich in der anderen; ihre Gegenwart kann sogar dadurch, daß sie das durch Reducirung entstandene Kupferoxydul aufgelöst erhalten, die Reaction des anwesenden Zuckers, Dextrins ꝛc. verdecken. Ist letzteres nicht der Fall, so geben sich durch die intensiv rothe Färbung und feine Zertheilung des ausgeschiedenen Kupferoxyduls die minutiösesten Mengen eines jener Stoffe zu erkennen: bei ein Hunderttausendstel in der Auflösung enthaltener Substanz bildet sich noch ein deutlicher Niederschlag von Kupferoxydul; ein Millionstel verursacht einen im reflectirten Lichte hervortretenden eigenthümlichen röthlich grünen Schiller. Traubenzucker und Fruchtzucker bewirken die Ausscheidung von Kupferoxydul schon bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb weniger Minuten, sehr schnell beim Erwärmen; ähnlich verhalten sich auch Milchzucker und Invertzucker; Dextrin verlangt Erwärmung bis mindestens 85°; reiner Rohrzucker dagegen wirkt nicht eher, als bis er durch fortgesetztes Kochen der Flüssigkeit seine Krystallisirbarkeit und das Vermögen, die Polarisationsebene nach rechts abzulenken, verloren hat. Dies geschieht zwar auch bei gewöhnlicher Temperatur, aber erst innerhalb mehrerer Tage. Außerdem kann man noch andere Unterscheidungsmerkmale zu Hülfe nehmen, z. B. für das Dextrin seine Fällbarkeit durch Alkohol aus der wässerigen Lösung, für den Milchzucker die Eigenschaft, durch Kochen mit Salpetersäure Schleimsäure zu bilden, auch wohl in geeigneten Fällen, namentlich bei hinreichender Menge des Materials, das Polarisationsverhalten der Lösung. Stärke, Inulin, arabisches Gummi und Pflanzenschleim geben in alkalischer Lösung mit Kupfersalzen nicht eine blaue Flüssigkeit, sondern einen hellblauen Niederschlag, welcher als eine Verbindung jener Substanzen mit Kupferoxyd angesehen werden

darf; er unterscheidet sich vom Kupferhydroxyd dadurch, daß er beim Erhitzen seine Farbe behält.

Je nach der Art, wie man die Kupferprobe mit Traubenzucker ꝛc. ausführt, ob man namentlich die der vorhandenen Menge dieser Stoffe entsprechenden möglichst größten Mengen Kupferlösung zusetzt oder beträchtlich weniger, ganz besonders aber nach Maßgabe der zugleich vorhandenen anderen organischen Stoffe, kann in den Erscheinungen eine Verschiedenheit sich zeigen, wodurch ungeübte Experimentatoren leicht irregeführt werden können. Bei zu wenig Kupferlösung nimmt das gefällte Kupferoxydul, wenn es auch zuerst hellroth aussah, später leicht eine schmutzigbraune Färbung an; ist neben Traubenzucker oder Fruchtzucker Rohrzucker vorhanden, so bleibt, entsprechend seiner Menge, die Reichlichkeit des gefällten Kupferoxyduls hinter der Menge verbrauchter Kupferlösung zurück und wenn die Fällung des Kupferoxyduls aufgehört hat, ist die Flüssigkeit noch blau gefärbt. Weinsäure, Traubensäure, Citronensäure, überhaupt diejenigen organischen Säuren, welche die Fällung von Metalloxyden durch Alkalien verhindern, verhalten sich in der eben erwähnten Beziehung ebenso wie Rohrzucker und können deshalb auch dazu dienen, eine Kupferlösung zu geben, welche vor einer reinen Kupferlösung den Vorzug hat, daß ein Ueberschuß keinen Niederschlag giebt. Gewöhnlich benutzt man dazu die Weinsäure, man muß sich aber bei ihrem Gebrauche vorsehen, daß sie rein sei und nicht etwa selbst zu einer Abscheidung von Kupferoxydul Veranlassung gebe oder die Erkennung kleinster Mengen von Traubenzucker verhindere. — Zu denjenigen Stoffen, welche die Reaction, d. h. die bei der vorhandenen Menge des zu prüfenden Kohlehydrates entsprechend reichliche Abscheidung von Kupferoxydul, beeinträchtigen oder wohl gar verhindern, gehören u. a. die gewöhnlich „Extractivstoffe" genannten Bestandtheile des Harns. Enthält dieser weniger als $^1/_{1000}$ seines Gewichtes Traubenzucker und ist der Gehalt an Extractivstoffen einigermaßen bedeutend, so kann die Zuckerreaction ganz ausbleiben, wenn man auch mit aller nöthigen Vorsicht verfährt. Daß dabei die Reaction des Kupferoxyds vor sich geht, sieht man schon an der Entfärbung der vor dem Erhitzen blaugrünen Flüssigkeit; das Kupferoxydul bleibt aber gelöst, oder es entsteht höchstens ein schmutzigbrauner Niederschlag, welcher es unsicher läßt, ob er von unreinem Kupferoxydul, also von der Wirkung des Zuckers, herrührt, oder anderen Ursprungs ist. Wenn man zu gewöhnlichem Harn $^1/_{3000}$ Zucker zusetzt, so findet man diesen sehr leicht wieder, nachdem man dem Harn durch Behandlung mit thierischer Kohle die Extractivstoffe entzogen hat, und nicht selten kann man auf diese Weise noch viel kleinere Zuckermengen auffinden. Es ist aber hierbei zu bedenken, daß die Kohle mit den Extractivstoffen zugleich kleine Mengen Zucker aus einem solchen Gemische absorbiren kann, wenn es nämlich amorpher Zucker ist. Bleibt daher bei der Prüfung der mit Kohle behandelten Flüssigkeit die Zuckerreaction aus, so darf man noch nicht auf gänzliche Abwesenheit von zuckerartigen Verbindungen schließen, sondern muß den Versuch dahin ausdehnen, daß man die Flüssigkeit im Wasserbade verdampft, den Rückstand mit Alkohol von

85 Procent auszieht, zu der alkoholischen Lösung eine weingeistige Kalilösung gießt, den Niederschlag mit Weingeist wäscht, ihn darauf in Wasser löst und die Kupferprobe, oder, wenn die Menge nicht zu klein ist, die Gährungsprobe darauf anwendet. — Wenn der Harn beim Vermischen mit Kalilauge einen Niederschlag von phosphorsauren Erden giebt, so muß man ihn (und dasselbe gilt auch von anderen Flüssigkeiten, welche mit Kali Niederschläge geben) vor dem Zusatze der Kupferlösung filtriren.

§. 174. Auf der Thatsache, daß bei der Trommer'schen Zuckerprobe zur vollständigen Zersetzung von 1 Molekül Traubenzucker 5 Moleküle Kupfervitriol verbraucht werden, beruht das von Borreswil zuerst in Vorschlag gebrachte, von Fehling und Bödecker weiter ausgebildete Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Zuckergehaltes einer Flüssigkeit. Aus den Molekulargewichtszahlen ergiebt sich nun, daß, wenn 34,639 Gramm Kupfervitriol in soviel Wasser gelöst werden, daß die Lösung genau 1 Liter beträgt, je 200 Cubikcentimeter dieser Flüssigkeit einem Gramm Traubenzucker, oder je 10 Cubikcentimeter 0,05 Gramm entsprechen. Setzt man nun von der zu prüfenden Flüssigkeit, z. B. einem diabetischen Harn oder einem Fruchtsafte, während dieselbe im Kochen erhalten wird, zu jener nach dem angegebenen Verhältnisse normirten (titrirten) und, damit das Alkali kein Kupferoxyd fällen könne, eine hinreichende Menge von Weinsäure enthaltenden Kupferlösung allmälig so viel hinzu, bis man bemerkt, daß keine weitere Abscheidung von Kupferoxydul erfolgt, so berechnet sich aus dem verbrauchten Volum der zu prüfenden Flüssigkeit ihr Zuckergehalt. Sind z. B. auf 50 Cubikcentimeter der titrirten Kupferlösung 35 Cubikcentimeter Zuckerlösung verbraucht, so sind in dieser 2,5 Gramm oder in 100 Cubikcentimetern 7,143 Gramm Zucker enthalten, wonach sich, wenn das specifische Gewicht der geprüften Flüssigkeit 1,05 war, 6,803 Gewichtsproc. Zucker berechnen. Die Bereitung der Kupferlösung geschieht so, daß man 34,639 Gramm reinen trockenen Kupfervitriol in etwa 200 Cubikcentimetern destillirten Wassers löst, mit einer Auflösung von 173 Gramm weinsaurem Kali-Natron in 480 Cubikcentimeter reiner Natronlauge von 1,14 spec. Gew. mischt und diesem Gewichte soviel destillirtes Wasser zufügt, daß es im Ganzen den Raum von 1 Liter einnimmt. Ist diese Flüssigkeit aus reinen Materialien bereitet, und bleibt sie vor Wärme und Sonnenlicht geschützt, so läßt sie sich längere Zeit unverändert aufbewahren. Die Ausführung des Versuches geschieht so, daß man die abgemessene Menge (gewöhnlich 10 Cubikcentimeter) der Kupferlösung kocht, und beim Zusetzen der zuckerhaltigen Flüssigkeit genau darauf achtet, den Punkt nicht zu überschreiten, wo beim Eintröpfeln neuer Zuckerlösung auf der Oberfläche derselben sich keine (von Kupferoxydul herrührende) hellgelbe Wolke mehr zeigt. Dieser Punkt markirt sich auch ziemlich deutlich an der Neigung der Flüssigkeit sich zu klären. Fügt man dann noch mehr Kupferlösung hinzu, so erscheint die Flüssigkeit oberhalb des nach dem Aufhören des Kochens abgesetzten Kupferoxyduls bläulich. — Strengen Anforderungen an die Genauigkeit des Resultates entspricht dieser Versuch zwar nicht, aber zu vielen praktischen Zwecken ist er doch

anwendbar, und kann durch geringe Modification auch ausgedehnt werden auf quantitative Bestimmung des Rohrzuckers und der Stärke: beide Stoffe brauchen nämlich zuvor nur auf geeignete Weise mittelst einer Säure in Fruchtzucker, resp. Traubenzucker verwandelt zu sein. Soll z. B. der Gehalt an Rohrzucker in einem Rübensafte bestimmt werden, so vermischt man 100 Cubikcentimeter Saft mit 50 Tropfen Schwefelsäure (aus 1 Theil concentrirter Schwefelsäure und 5 Theilen Wasser bereitet), erwärmt das Gemisch 1—2 Stunden lang im Wasserbade, setzt nach dem Erkalten soviel Wasser zu, daß es genau wieder den Raum von 100 Cubikcentimetern einnimmt, und verfährt dann damit wie oben beschrieben ist. Dabei ist zu beachten, daß 200 Cubikcentimeter der titrirten Kupferlösung nicht 1 Gramm Rohrzucker, sondern nur 0,95 Gramm entsprechen. — Stärke erfordert viel länger fortgesetztes Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure, nämlich bei etwa 1 Procent Schwefelsäuregehalt des Gemisches ein 6 bis 10 Stunden lang dauerndes Kochen, um hinreichend vorbereitet, d. h. vollständig in Traubenzucker verwandelt zu sein. — Nach ganz denselben Principien verfährt man auch bei der Bestimmung des gleich näher zu besprechenden Milchzuckers. Handelt es sich darum, die Menge dieses Zuckers in der Milch zu bestimmen, so wird aus der letzteren, nachdem sie angemessen verdünnt war, zuerst durch Zusatz von Essigsäure und Einleiten von Kohlensäure das Albumin gefällt, und die geklärte und filtrirte Flüssigkeit auf die angeführte Weise mit Fehling'scher Lösung behandelt. Nimmt man von dieser Lösung 20 Cubikcentimeter, so erfordert das darin enthaltene Kupferoxyd zur Reduction 0,134 Gramm Milchzucker.

Der Milchzucker, $C_{12} H_{22} O_{11} + H_2 O$.

§. 175. Der Milchzucker ist bis jetzt nur im thierischen Körper mit Sicherheit nachgewiesen, und zwar findet er sich hauptsächlich in der Milch. Besonders reich daran ist die Milch der pflanzenfressenden Säugethiere; aber auch in der Milch der Fleischfresser ist er stets enthalten, freilich nach reiner Fleischnahrung noch nicht 0,5 Procent betragend. Der Milchzuckergehalt der Kuhmilch beträgt 3,25 bis 4,5 Procent; in der Ziegen- und Schafmilch ist ungefähr eben so viel enthalten; in der Eselinnenmilch 4,5 bis 5,5; am reichsten daran ist die Stutenmilch, wo seine Menge bis gegen 9 Procent steigt. Die Frauenmilch enthält 4,5 bis 6 Procent.

Ob außer der Milch auch andere thierische Flüssigkeiten Milchzucker enthalten, hat noch nicht genau festgestellt werden können. Man will ihn u. a. in den Eiern der Vögel gefunden haben; er kann jedoch hierbei mit Traubenzucker verwechselt worden sein. In dem Blute säugender Thiere hat man ihn vergebens gesucht. Deshalb kann er jedoch im Blute gebildet werden, wegen der continuirlichen Absonderung der Brustdrüsen aber seine Menge im Blute sich dauernd so vermindern, daß die analytischen Hülfsmittel bei Weitem nicht ausreichen, ihn im Blute zu ent-

decken. Der Herd seiner Entstehung ist aber aller Wahrscheinlichkeit nach in der Brustdrüse zu suchen, wenn auch bis jetzt noch nicht hat festgestellt werden können, ob er aus Traubenzucker oder aus welchem anderen Material gebildet wird. — Ob der Gehalt der Milch an Milchzucker bei einem und demselben Thiere von der Art der Nahrung abhängig sei, weiß man nicht, außer daß bei Fleischfressern derselbe sich allerdings nach Pflanzenkost sogleich beträchtlich vermehrt.

Die Darstellung des Milchzuckers beschränkt sich fast nur auf die zu medicinischem Gebrauche bestimmten Quantitäten. Sie geschieht ganz einfach, indem man die Molken der Milch, aus welcher Fett und Caseïn abgeschieden sind, bis zur dünnen Syrupsconsistenz abdampft und die harten halbdurchsichtigen Krystallkrusten, welche sich nach einiger Zeit abscheiden, umkrystallisirt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren der mit thierischer Kohle gereinigten Lösung erhält man ihn zuletzt vollkommen rein.

Eigenschaften. Der käufliche Milchzucker erscheint in weißen, harten, cylindrisch geformten derben Massen, welche auf dem Bruche ein strahlig krystallinisches Gefüge darbieten, an der Oberfläche etwas deutlicher die Krystallisation erkennen lassen. Letztere ist die rhombische, jedoch nehmen einzelne Krystalle häufig einen prismatischen Habitus an (vierseitige Prismen in vierseitige Pyramiden sich endigend). Sein spec. Gewicht ist = 1,534. Zur Auflösung erfordert er 5 bis 6 Theile kaltes Wasser, von kochendem sein $2\frac{1}{2}$faches Gewicht; er läßt sich jedoch bei Siedehitze über den diesem Löslichkeitsverhältnisse entsprechenden Concentrationsgrad abdampfen, und erst nach längerer Zeit scheiden sich aus der so übersättigten kalten Lösung Krystalle ab. In Aether und kaltem Alkohol ist er unlöslich, auch in heißem Alkohol schwer löslich. Was von dem Geschmack des festen Traubenzuckers im Vergleich mit der Auflösung gesagt wurde, gilt noch viel mehr vom Milchzucker: wegen der Langsamkeit, womit sich die concentrirte Lösung bildet, wenn krystallisirter Milchzucker mit Wasser in Berührung kommt, ist der Geschmack des festen Zuckers sehr wenig süß, derjenige der Auflösung jedoch so deutlich, daß er sich in der Milch verräth, und diese je nach ihrem Gehalte an Milchzucker mehr oder weniger süß schmeckt, Stutenmilch also z. B. viel süßer erscheint als Kuhmilch. — Die wässerige Lösung des Milchzuckers lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab. Bis 100° erwärmt verliert der Milchzucker kein Wasser und erleidet auch keine sonstige Veränderung; bei 130° schmilzt er und verliert dabei 1 Molekül Wasser. Im geschmolzenen Zustande ist er farblos, durchsichtig und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Ueber 130° erhitzt erleidet er neben fernerem Wasserverlust und unter erst gelber dann brauner Färbung eine Zersetzung und geht bei etwa 150° in eine karamelartige Substanz über. Bei trockner Destillation giebt er dieselben Produkte wie die übrigen Zuckerarten.

Seinem chemischen Verhalten nach steht der Milchzucker dem Traubenzucker nahe, unterscheidet sich von demselben aber doch in einigen Beziehungen wesentlich: zunächst in seinem Verhalten zu oxydirenden Agentien, wobei er Schleimsäure bildet, während aus dem Traubenzucker unter

gleichen Umständen Zuckersäure entsteht; ferner verlangen 180 Theile Milchzucker, um aus einer alkalischen Kupferlösung die möglichst größte Menge Kupferoxydul abzuscheiden, nur 298 Theile Kupferoxyd, während Traubenzucker 397 Theile verlangt. Der Grund dieser Verschiedenheit beider Zuckerarten ist noch nicht aufgeklärt, ist aber unzweifelhaft in einer verschiedenen Constitution der beiden Kohlehydrate zu suchen. Bei mehrfachen Ermittelungen, welche Schulze über die Ausbeute an Schleimsäure aus einem gegebenen Quantum Milchzucker anstellte, konnte er nicht mehr als $^3/_5$ derjenigen Schleimsäuremenge erhalten, welche resultiren würde, wenn der Milchzucker diese Umwandlung vollständig erführe. Beim Erwärmen von Milchzucker mit einer alkalischen Kupferlösung bilden sich zwei Säuren, die Galactinsäure und Protolactinsäure, letztere, wenn Milchzucker im Ueberschuß vorhanden war. — Der Milchzucker absorbirt reichlich Salzsäuregas, und bildet damit eine graue Masse, aus welcher durch Schwefelsäure das Gas wieder ausgetrieben wird. — Durch concentrirte Säuren oder länger dauernde Einwirkung verdünnter Säuren werden aus dem Milchzucker humusartige Produkte gebildet. Ein Gemisch von Schwefelsäure und starker Salpetersäure verwandelt den Milchzucker in eine leicht explodirbare Nitroverbindung, welche aus der weingeistigen Lösung umkrystallisirt werden kann. — Läßt man verdünnte Säuren in der Wärme kürzere Zeit auf Milchzucker einwirken, so bildet sich neben Traubenzucker eine andere Zuckerart, die Lactose, $C_6 H_{12} O_6$. Dieselbe erscheint in mikroskopischen, zu Warzen vereinigten, leicht löslichen Krystallen. Sie ist gährungsfähig, während die Milchzuckerlösung direct nicht in Gährung versetzt werden kann; sie unterscheidet sich vom Traubenzucker u. a. dadurch, daß ihre Lösung den polarisirten Lichtstrahl stärker nach rechts ablenkt als eine Traubenzuckerlösung von gleicher Concentration. Durch Gährung des Milchzuckers der Stutenmilch entsteht das seit einiger Zeit als Arzneimittel angewandte, Kumys benannte Getränk, aus dem durch Destillation eine branntweinartige Flüssigkeit, Araca oder Arsa erhalten werden kann. — Sehr leicht geht der Milchzucker in Milchsäure über, wenn er den der Milchsäuregährung entsprechenden Bedingungen unterworfen wird. Dies ist z. B. im Magen der Fall, und wird daher nach dem Genusse von Milch der in dieser enthaltene Zucker zum größeren oder geringeren Theile zu Milchsäure umgewandelt, ehe er in die Circulation übergeht. Die im Magen stattfindende Gerinnung der Milch ist aber nicht von der vorausgegangenen Ueberführung des Milchzuckers in Milchsäure herzuleiten, beruht vielmehr auf einem selbstständigen Vorgange, welcher, wenn er außerhalb des Organismus durch Lab bewirkt wird, so geschehen kann, daß die Milch dabei ihre ursprüngliche schwach alkalische Beschaffenheit behält.

Andere Zuckerarten.

§. 176. Außer den bisher abgehandelten Zuckerarten giebt es noch verschiedene andere zuckerartige Kohlehydrate, die eine geringere Bedeutung und ein beschränkteres Vorkommen haben. Die bekanntesten von diesen sind:

Das Sorbin, $C_6 H_{12} O_6$; es ist nach Sorbus aucuparia benannt, weil es in dem Vogelbeersafte vorkommt; Pelouze entdeckte es in einem solchen Safte, welcher durch alkoholische Gährung seinen Traubenzucker verloren und 14 Monate lang unter Schimmelbildung gestanden hatte: die aus der Flüssigkeit abgeschiedenen braunen Krystalle erschienen nach der Behandlung mit Thierkohle farblos, hart und eben so süß wie Rohrzucker, in der Hälfte ihres Gewichtes Wasser, sehr wenig in Alkohol löslich. Das spec. Gewicht ist = 1,654. Die wässerige Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links ab; die concentrirte Lösung hat Syrupsconsistenz. Beim Erhitzen schmelzen die Krystalle ohne Zersetzung und ohne Wasserverlust; stärker erhitzt zersetzt es sich unter Verbreitung von Karamelgeruch, ähnlich gewöhnlichem Zucker. Mit Kochsalz bildet das Sorbin eine in Würfeln krystallisirbare Verbindung. Von concentrirter Schwefelsäure wird es bräunlich gelb gefärbt; beim Erhitzen schwärzt sich das Gemisch. Mit Salpetersäure giebt es Oxalsäure, Weinsäure, Traubensäure und Aposorbinsäure. Gegen Alkalien und alkalische Erden verhält es sich ähnlich wie Traubenzucker; alkalische Kupferlösung wird schon in der Kälte dadurch reducirt. — Die Hauptverschiedenheit im chemischen Verhalten des Sorbins gegen Traubenzucker und Fruchtzucker liegt darin, daß es der alkoholischen Gährung nicht fähig ist; auch durch Behandlung mit verdünnten Säuren wird es nicht gährungsfähig.

Der Inosit, $C_6 H_{12} O_6 + 2 H_2 O$, ist zuerst in der Flüssigkeit des Muskelfleisches, besonders des Herzmuskels, sodann im Lungengewebe, in den Nieren, der Milz, der Leber aufgefunden worden; außerdem findet er sich sehr verbreitet im Pflanzenreiche. Bohl fand ihn zuerst in den unreifen Früchten von Phaseolus vulgaris, und nannte ihn daher Phaseomannit; überhaupt findet er sich in den meisten Leguminosen, ferner in Taraxacum officinale, in den Sprossen der Kartoffeln, in einigen Pilzen, in den Blättern von Fraxinus excelsior und ziemlich viel im Safte der Weintrauben. Aus dem Traubensafte erhält man den Inosit, indem man den bis auf die Hälfte concentrirten Saft mit Barythydrat versetzt und das Filtrat mit Bleizucker fällt. Die von dem Bleiniederschlage getrennte Flüssigkeit wird zur Trockne verdampft, der Rückstand wiederholt mit absolutem Alkohol ausgekocht, dann in heißem Wasser gelöst, mit Bleiessig gefällt und der so erhaltene Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus grünen Bohnen erhält man ihn, indem man ein syrupdickes wässeriges Extract derselben bis zur Trübung mit Weingeist versetzt, worauf der Inosit herauskrystallisirt. Aus der Fleischflüssigkeit stellt man ihn dar, indem man dieselbe, d. i. den kalt bereiteten wässerigen Auszug zerhackten Fleisches oder Lungen-

gewebes, aufkocht, aus der vom geronnenen Eiweiß abfiltrirten Flüssigkeit durch Barytwasser die Phosphorsäure fällt, und das Filtrat im Wasserbade zur Syrupsconsistenz verdampft; nachdem das Kreatin auskrystallisirt ist, befreit man die Mutterlauge durch Schwefelsäure vom Baryt, dampft sie wieder ab, schüttelt den Rückstand mit Aether, vermischt die vom Aether befreite wässerige Lösung mit starkem Alkohol, wodurch zuerst schwefelsaure Salze gefällt werden; bei fernerem Zusatz von Alkohol scheidet sich Inosit ab, welcher aus der wässerigen Lösung leicht umkrystallisirt wird. Die Krystalle sind gewöhnlich blumenkohlartig gruppirt, man erhält jedoch auch zuweilen einzelne isolirte Krystalle von mehreren Linien Länge; sie sind in 6,5 Theilen kalten Wassers, nicht in Aether löslich, in Weingeist um so schwerer löslich, je alkoholreicher er ist; an der Luft werden sie unter Wasserverlust undurchsichtig; bei 100° verlieren sie alles Krystallwasser; bei 210° schmilzt der Inosit und erstarrt je nach der Schnelligkeit des Erkaltens krystallinisch oder amorph. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt er sich erst bei 100° braun; durch Kochen mit verdünnten Säuren wird er nicht verändert, giebt mit Salpetersäure nur, wenn sie ziemlich concentrirt ist, Oxalsäure; charakteristisch ist sein Verhalten gegen Salpetersäure aber dadurch, daß er mit derselben fast bis zur Trockne eingedampft, dann mit Ammoniak und Chlorcalcium übergossen, sich lebhaft rosenroth färbt. Mit verdünnten wässerigen Alkalien gekocht, wird er nicht verändert, und wird sogar beim Kochen mit ziemlich starker Kalilauge nicht gefärbt. Dieser Beständigkeit gegen Alkalien entsprechend scheidet die alkalische Lösung auch selbst in der Siedehitze aus Kupferoxydsalzen kein Kupferoxydul ab; der grünlich graue Niederschlag, welcher eine alkalische Inositlösung mit schwefelsaurem Kupfer bildet, ist in überschüssigem Kali löslich. Mit Bleiessig giebt der Inosit einen Niederschlag von, wie es scheint, nicht constanter Zusammensetzung. Bemerkenswerth ist noch, daß der Inosit zu den süßschmeckenden Kohlehydraten gehört, welche durch Hefe nicht in Gährung versetzt werden können; in Berührung mit faulender eiweißartiger Substanz zersetzt er sich aber, indem Milchsäure, Propionsäure und Buttersäure entstehen.

Die Mykose, $C_{12} H_{22} O_{11} + 2 H_2 O$, wurde von Wiggers als besondere Zuckerart im Mutterkorn erkannt, und von Liebig und Pelouze für Mannit erklärt, bis Mitscherlich sie von diesem unterschied und Mykose benannte. Außer in dem Mutterkorn findet sie sich in verschiedenen Pilzen, sowie in der Trefala, Concretionen, welche durch ein die Zweige einer Echinops-Art verzehrendes Insect gebildet werden (daher der Name Trefalose). Behufs der Darstellung wird der wässerige Auszug des pulverisirten Mutterkorns mit Bleiessig gefällt, das Filtrat bis zur Syrupdicke abgedampft und längere Zeit stehen gelassen, die dann ausgeschiedenen Krystalle mit Alkohol abgespült und durch Umkrystallisiren gereinigt. Die Mykose bildet rhombische Krystalle, die bei 200° schmelzen und bei 130° 2 Moleküle Wasser abgeben, der Rückstand schmilzt bei 210° und bräunt sich dann unter Entwickelung von Karamelgeruch. Die Substanz schmeckt süß, ist in Wasser und siedendem Alkohol leicht löslich; die Lösung wird durch Baryt- und Kalkwasser nicht gefällt.

Gegen Salpetersäure und alkalische Kupferlösung verhält sich der Zucker wie Rohrzucker; durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird er in Traubenzucker verwandelt. Die Lösung dreht die Polarisationsebene nach rechts.

Melezitose, Lärchenzucker, $C_{12} H_{22} O_{11} + H_2 O$, findet sich in der Manna von Briançon, einem Ausfluß von Larix europaea, aus welcher sie durch siedenden Alkohol ausgezogen werden kann. Sie bildet kleine glänzende Krystalle, die sich leicht in Wasser lösen; schmilzt bei 140° und zersetzt sich bei 200°; sie polarisirt rechts stärker als Rohrzucker. Mit verdünnter Schwefelsäure giebt sie Traubenzucker, reducirt alkalische Kupferlösung kaum und kann durch Hefe nur langsam in Gährung versetzt werden.

Melitose, $C_{12} H_{22} O_{11} + 3 H_2 O$, findet sich in der australischen Manna von verschiedenen Eucalyptus-Arten. Sie krystallisirt aus dem wässerigen Auszuge dieser Manna in feinen verfilzten Nadeln; ihre Lösung schmeckt schwach süß, dreht die Polarisationsebene stärker als eine gleich concentrirte Rohrzuckerlösung nach rechts; bei 100° erweicht die Melitose unter Verlust von 2 Molekülen Wasser, bei 130° das dritte Molekül; stärker erhitzt färbt sie sich gelb und entwickelt Karamelgeruch; in alkalischer Lösung mit Kupfersalzen erwärmt scheidet sie kein Kupferoxydul ab, zeigt aber diese Reaction, nachdem sie mit wässerigen Säuren digerirt war. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren oder in Berührung mit Hefe zerfällt sie in Traubenzucker und einen neuen nicht gährungsfähigen Zucker, das Eucalyn, $C_6 H_{12} O_6$; dies zersetzt sich leicht unter dem Einfluß von Alkalien und höherer Temperatur; scheidet aus alkalischer Kupferlösung Kupferoxydul ab; die Lösung lenkt die Polarisationsebene rechts ab, abgedampft giebt sie einen nicht krystallisirenden Syrup.

Die Synanthrose, $C_{12} H_{22} O_{11}$, wurde 1870 von Popp in den Knollen verschiedener Compositeen nachgewiesen, in denen sie sich neben Inulin findet. Am zweckmäßigsten wird sie dargestellt aus den Knollen von Dahlia variabilis oder Helianthus tuberosus. Der ausgepreßte Saft wird mit Bleiessig gefällt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt, mit kohlensaurem Magnesium neutralisirt, zur Extractconsistenz verdampft und mit Alkohol so lange behandelt, bis der Rückstand optisch unwirksam ist. Um die erhaltene Masse von den letzten Spuren von Inulin zu befreien, wird sie in möglichst wenig warmem Alkohol gelöst, die Lösung zur Entfärbung mit Thierkohle behandelt, und dann in ätherhaltigen absoluten Alkohol gegossen. Dabei wird die Synanthrose als weiße, amorphe Masse gefällt. Sie krystallisirt nicht, zerfließt an der Luft sehr leicht, und löst sich leicht in verdünntem Alkohol und Wasser, nicht in Aether, und schwer in absolutem Alkohol. Durch verdünnte Säuren wird sie in ein Gemisch von Dextrose und Levulose verwandelt, welches noch einmal so stark polarisirend wirkt als Invertzucker. Sie ist nicht gährungsfähig und reducirt auch alkalische Kupferlösung nicht.

Neunte Gruppe.

Cyanverbindungen.

§. 177. Das Cyan sowie seine Wasserstoffverbindung, die Blausäure, wurden schon im ersten Bande (pag. 298) besprochen, auch wurden dort die Gründe angeführt, weshalb diese beiden organischen Verbindungen ihre Stelle unter den unorganischen fanden. Hier haben wir uns mit den übrigen Verbindungen des Cyans zu beschäftigen, von denen im Ganzen nur wenige geeignet sind, unser Interesse in Anspruch zu nehmen; es können dies nur diejenigen sein, die sich in der Natur fertig gebildet vorfinden, oder die durch ihre Zersetzungsprodukte sowie durch ihre praktische Anwendung von Bedeutung sind. — Von den Verbindungen des Cyans mit Alkoholradicalen, den sogenannten Nitrilen, wurden schon früher einige erwähnt.

Die Cyansäure, CN.OH, erhält man isolirt, indem man die mit ihr gleich zusammengesetzte, aber die dreifache Zahl von Elementaratomen zu einem Molekül vereinigt enthaltende Cyanursäure so destillirt, daß die aus der Retorte austretenden Dämpfe sich in einer durch Eis gekühlten Vorlage verdichten; auch entsteht sie beim Erhitzen von Harnstoff mit Phosphorsäure-Anhydrid. Ihre Salze mit Alkalimetallen bilden sich beim Erhitzen der betreffenden Cyanmetalle an der Luft oder besser mit Bleioxyd oder anderen leicht reducirbaren Metalloxyden. Versucht man, die Cyansäure aus ihren Salzen durch eine stärkere wässerige Säure frei zu machen, so zerfällt sie unter Aufnahme von Wasser in Kohlensäure und Ammoniak: $CN\,OH + H_2O = CO_2 + NH_3$. Auch durch wasserfreie Säuren läßt sie sich nicht isoliren: wasserfreie Salzsäure, deren Dampf man über cyansaures Silber leitet, giebt mit der frei gemachten Cyansäure sofort eine neue Verbindung, welche mit Wasser sich zu Salmiak und Kohlensäure umsetzt. Die aus Cyanursäure oder durch Destillation von Harnstoff mit Phosphorsäure-Anhydrid dargestellte Cyansäure ist eine höchst unbeständige, farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, deren Dampf die Augen heftig afficirt und welche in flüssiger Form auf der Haut schmerzhafte Entzündung hervorruft. Sehr bald, nachdem sie aus der Kältemischung, in welcher sie verdichtet wurde, herausgenommen ist, trübt sie sich unter Erwärmung, geräth ins Kochen und verwandelt sich in das weiße, in Wasser unlösliche polymere Cyamelid, welches beim Erhitzen wieder Cyansäure giebt. In wasserfreiem Aether gelöst, hält sich die Cyansäure längere Zeit unverändert; kommt sie mit Wasser in Berührung, so findet sofort die Zersetzung in Kohlensäure und Ammoniak statt. — Das cyansaure Kalium, CN.OK, entsteht, wenn ein Gemisch von 8 Theilen entwässertem Blutlaugensalz und 3 Theilen Pottasche zum Schmelzen erhitzt und in die noch flüssige Masse allmälig 15 Theile

Mennige eingetragen werden. Hat das reducirte Blei sich zu Boden gesetzt, so wird die Salzmasse abgegossen und das cyansaure Kalium mit Alkohol ausgezogen. Es bildet blättrige, in Wasser leicht lösliche Krystalle, die sich mit diesem rasch in kohlensaures Kalium und Ammoniak zersetzen. — Das cyansaure Ammonium, $CN.ONH_4$, welches man rein darstellen kann durch Einleiten von Ammoniakdämpfen in die Aetherlösung der Säure und dessen wässerige Lösung man erhält, wenn man die Lösung des cyansauren Kaliums mit schwefelsaurem Ammonium versetzt, hat dadurch eine große Celebrität erlangt, daß seine auf bloßer Umlagerung der Atome beruhende und einfach durch Abdampfen der Lösung bewirkte Umwandlung in Harnstoff, welche Wöhler 1821 nachwies, das erste Beispiel der künstlichen Darstellung einer bis dahin nur als Produkt des Lebensprocesses bekannt gewesenen organischen Verbindung war.

§. 178. Sulfocyansäure, Rhodanwasserstoffsäure, CN.SH. Die Cyanverbindungen der Alkalimetalle vereinigen sich mit Schwefel direct zu den Salzen dieser Säure, die man im freien Zustande durch Zersetzung ihres Kaliumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure erhält. Sie bildet ein farbloses, bei — 12,5° erstarrendes Oel, welches sich in jedem Verhältniß mit Wasser mischt. Die Lösung dieser Säure sowie ihrer Salze ist dadurch besonders ausgezeichnet, daß sie mit Eisenoxydsalzen eine intensiv blutrothe Färbung giebt, die selbst bei außerordentlicher Verdünnung noch deutlich wahrnehmbar ist, so daß sie als empfindliches Reagens auf Eisenverbindungen Anwendung findet. Im wasserfreien Zustande und durch Einwirkung concentrirter Säuren zerfällt sie in Blausäure und Persulfocyansäure (Xanthanwasserstoffsäure) $(CN)^2H_2S_3$. — Das Kalium- und Ammoniumsalz dieser einbasischen Säure wurde bereits im I. Bande erwähnt. Das Rhodanqueckſilber $(CNS)^2Hg$, verdient Erwähnung wegen der beim Verbrennen stattfindenden bedeutenden Volumsvergrößerung, die zum Entstehen der sogenannten Pharaoschlangen Veranlassung giebt.

Die Aether der Sulfocyansäure bilden die Gruppe der Senföle, unter denen besonders das Allyl-Senföl, Rhodanallyl, $CSN.C_3H_5$, bekannt ist. Es ist dies das scharfe ätherische Oel, welches man erhält, wenn man zerstoßenen, durch Pressen von Fett möglichst befreiten und darauf mit Wasser in Berührung gewesenen schwarzen Senf destillirt. In den Senfsamen ist nämlich das Kaliumsalz der Myronsäure enthalten. Die Auflösung dieses Salzes oder der freien Myronsäure erleidet unter dem Einflusse eines im Senf zugleich vorhandenen eiweißartigen Körpers, des Myrosins, eine solche Zersetzung, daß sich Senföl als Zersetzungsprodukt bildet. Sehr interessant ist die künstliche Darstellung des Rhodanallyls aus anderen Allylverbindungen, z. B. aus dem durch Einwirkung von Jodphosphor auf Glycerin sich bildenden Jodallyl, welches mit alkoholischer Rhodankaliumlösung destillirt Senföl bildet; ferner aus dem Schwefelallyl, dessen concentrirte alkoholische Lösung mit einer alkoholischen Queckſilberchloridlösung einen Niederschlag von Schwefelqueckſilber-Schwefelallyl und Chlorqueckſilber-Chlorallyl bildet; wird derselbe

mit überschüssigem trockenem Rhodankalium gemengt, bis gegen 130° erhitzt, so destillirt Senföl mit Knoblauchöl gemengt über. Das Rhodanallyl ist eine farblose, scharf riechende und schmeckende, überhaupt die Schleimhautorgane, auch die Oberhaut des Körpers stark reizende Flüssigkeit, schwerer als Wasser und in demselben fast unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich; siedet bei 148°. Auf die Haut gebracht, zieht es schnell Blasen.

Die der Cyansäure polymere Cyanursäure, $C_3 N_3 H_3 O_3 + 2H_2 O$, bildet sich bei der Zersetzung des festen Chlorcyans mit Wasser, ferner bei der trockenen Destillation der Harnsäure, desgleichen beim Erhitzen des Harnstoffs. Am besten stellt man sie dar, indem man über geschmolzenen Harnstoff bei 140° Chlorgas leitet und den dabei gebildeten Salmiak mit kaltem Wasser auszieht. Sie krystallisirt aus wässeriger Lösung in farb- und geruchlosen rhombischen Prismen, schmeckt schwach sauer und röthet Lakmus, löst sich in 40 Theilen kaltem, leichter in heißem Wasser nnd in Alkohol. Aus der Lösung in heißer Schwefelsäure krystallisirt sie beim Erkalten ohne das Krystallwasser. Sie ist dreibasisch und bildet drei Reihen von Salzen. Charakteristisch ist der violette krystallinische Niederschlag, den sie in ammoniakalischer Kupferlösung hervorbringt.

Die ebenfalls polymere Knallsäure, $C_2 N_2 H_2 O_2$, ist bis jetzt noch nicht im isolirten Zustande bekannt. Von ihren Salzen verdient das Knallquecksilber, $C_2 N_2 O_2 Hg + H_2 O$, in so fern Erwähnung, als es zum Füllen der Zündhütchen benutzt wird. Man erhält es, indem man 1 Theil Quecksilber in 12 Theilen warmer Salpetersäure von 1,35 spec. Gew. löst und allmälig 11 Theile Alkohol von 90° Tralles hinzufügt. Es bildet weiße, seidenglänzende Nadeln, ist in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser leicht löslich. Beim Erhitzen sowie durch Stoß explodirt es mit starkem Knall. Auf ähnliche Weise wird das Knallsilber dargestellt, welches dieselben Eigenschaften zeigt. — Wird Knallquecksilber mit Chlor- oder Jodalkalien gekocht, so bildet sich neben Chlor- resp. Jodquecksilber, Ammoniak und Kohlensäure die Fulminursäure (Isocyanursäure), $C_3 N_3 H_3 O_3$, die man durch Zersetzung ihres Bleisalzes mittelst Schwefelwasserstoff im freien Zustande erhalten kann. Sie selbst sowie ihre Salze verpuffen beim Erhitzen.

§. 179. Unter den Verbindungen des Cyans mit Metallen verdienen besonders einige Doppelsalze Beachtung. Es sind dies vor allem Verbindungen von Eisencyanür und Eisencyanid mit Cyankalium.

Kaliumeisencyanür, Ferrocyankalium, gelbes Blutlaugensalz, $Fe(CN)^2 + 4K CN + 3H_2 O$. Den letzten Namen verdankt es der hauptsächlich zu seiner Darstellung angewandten Methode, die in Folgendem besteht: Thierische, also stickstoffhaltige, Stoffe, wie Leder, Harn, getrocknetes Blut ꝛc. werden mit Eisen oder Hammerschlag, oft auch noch mit Pottasche verkohlt. Durch die Kohle wird das Kalium der Pottasche reducirt und bildet mit dem außerdem gebildeten Cyan Cyankalium. Wird die Masse nach dem Erkalten mit Wasser behandelt, so verbindet sich das Cyankalium mit dem vorhandenen Eisen zu Ferro-

cyankalium. Dasselbe bildet große, gelbe quadratische Säulen und Tafeln, ist in 3—4 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur, leichter noch in heißem Wasser löslich. Bei 100° verliert es sein Krystallwasser und wird weiß; bei stärkerem Erhitzen zerfällt es endlich in Cyankalium, Stickstoff und Kohlenstoffeisen. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt es in Kohlenoxyd, indem sich schwefelsaure Salze von Kalium, Eisen und Ammonium bilden; durch verdünnte Schwefelsäure wird Blausäure daraus frei gemacht (s. deren Darstellung, Bd. I). Das Eisen findet sich hier so fest gebunden, daß es durch die gewöhnlichen Fällungsmittel nicht daraus abgeschieden werden kann.

Kaliumeisencyanid, Ferridcyankalium, rothes Blutlaugensalz, $Fe(CN)^3 + 3KCN$, wird aus dem gelben Blutlaugensalze erhalten, indem man in die Lösung desselben so lange Chlor leitet, bis die Flüssigkeit mit Eisenchloridlösung keinen blauen Niederschlag mehr giebt. Es bildet glänzende, rothe, durchsichtige rhombische Krystalle und ist in Wasser leicht löslich. — Diese beiden Salze sind besonders wichtig als Reagentien auf Eisenverbindungen; während das rothe Blutlaugensalz mit Eisenoxydulsalzen einen blauen Niederschlag giebt, entsteht ein solcher durch gelbes Blutlaugensalz in Eisenoxydsalzlösungen. Die so entstandenen Niederschläge sind beliebte Farben, die unter dem Namen Berliner Blau und Turnbull's Blau allbekannt sind.

Zehnte Gruppe.

Derivate der Kohlensäure.

§. 180. Der Kohlensäure selbst, sowie allen ihren Derivaten, liegt das zweiwerthige Radikal Carbonyl (Kohlenoxyd), CO, zu Grunde; es ist also die im freien Zustande nicht bekannte Kohlensäure die Hydroxydverbindung des Carbonyls, $CO(OH)^2$, das Kohlensäure-Anhydrid das Oxyd dieses Radikals, CO O. Das Kohlenoxyd sowie die Kohlensäure fanden ihre Stelle bereits im ersten Bande; ihre Derivate aber gehören in die organische Chemie.

Carbonylchlorür, Chlorkohlenoxyd, Phosgengas, $COCl_2$, bildet sich durch directes Zusammentreten gleicher Raumtheile Chlor und Kohlenoxyd, indem man das Gasgemenge kurze Zeit dem directen Sonnenlichte oder mehrere Stunden dem diffusen Tageslichte aussetzt. Man bereitet es gewöhnlich, indem man 20 Theile Chloroform mit 50 Theilen saurem chromsaurem Kalium und 400 Theilen Schwefelsäure am Rückflußkühler erhitzt. Es ist eine schon bei + 8° siedende, farblose, erstickend riechende Flüssigkeit von 1,432 spec. Gew. bei 0°. Mit Wasser zerfällt es in Salzsäure und Kohlensäure, mit Alkoholen giebt es Salzsäure und die Aether einer im freien Zustande nicht bekannten Chlorkohlensäure, CO Cl . OH.

Kohlenoxysulfid, Carbonylsulfür, COS, findet sich in einigen kohlensäurereichen Schwefelquellen und bildet sich u. a. wenn Kohlenoxyd und Schwefeldampf durch glühende Röhren geleitet werden. Zu seiner Darstellung wird Rhodankalium mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt. Es ist ein farbloses, eigenthümlich riechendes Gas von 2,08 spec. Gew. Es ist leicht entzündlich und löst sich in dem gleichen Raumtheile Wasser; diese Lösung entwickelt aber bald Schwefelwasserstoff. Es ist wahrscheinlich, daß dieses Gas sich häufig unter Fäulnißgasen findet, seiner leichten Zersetzbarkeit wegen aber leicht übersehen wird.

Die Carbaminsäure, $CH_3NO_2 = CO\begin{matrix}NH_2\\OH\end{matrix}$, kann im freien Zustande nicht erhalten werden. Kommen trockenes Ammoniak- und Kohlensäuregas bei Gegenwart von absolutem Alkohol zusammen, so entsteht das carbaminsaure Ammonium, $CO\,NH_2\,.\,ONH_4$, das sogenannte wasserfreie kohlensaure Ammoniak, ein weißes, lockeres Pulver, das sich schon bei 60° sublimiren läßt, und mit Wasser schnell kohlensaures Ammonium giebt. Die Aether dieser Säure, die sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf die Aether der Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur bilden, werden als Urethane bezeichnet.

§. 181. Carbamid, Harnstoff, $CH_4N_2O = CO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$. Derselbe findet sich im Harn des Menschen, überhaupt aller Säugethiere und Vögel, sowie in sehr vielen thierischen Flüssigkeiten. Man erhält ihn aus dem Harn, indem man denselben im Wasserbade concentrirt und mit Salpetersäure versetzt; es scheiden sich dunkle krystallinische Massen ab, dieselben werden durch Umkrystallisiren gereinigt und mit kohlensaurem Baryum zersetzt; der Rückstand wird verdampft und mit Alkohol extrahirt. Gewöhnlich wird der Harnstoff künstlich dargestellt nach der schon §. 173 erwähnten Methode, indem man die auf die dort angegebene Weise erhaltene Lösung von cyansaurem Kalium mit 8 Theilen schwefelsaurem Ammonium versetzt, zur Trockne verdampft und mit Alkohol auszieht. Der Harnstoff bildet farblose Nadeln oder lange gestreifte Prismen, ist geruchlos, schmeckt bitterlich kühlend, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Aether, schmilzt bei 130°; weiter erhitzt zerfällt er unter Entwickelung von Ammoniak in Cyanursäure ꝛc. Mit Wasser bei 100° in zugeschmolzenen Röhren erhitzt, beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure oder Alkalien zerfällt er in Kohlensäure und Ammoniak. Dieselbe Zersetzung erleidet er auch beim Faulen des Harns, woraus sich u. a. der Ammoniakgeruch in den Ställen erklärt.

Der Harnstoff hat eine hohe physiologische Bedeutung für den thierischen Körper. Er ist das Endprodukt der Zersetzungen, welche die im Körper verbrauchten stickstoffhaltigen Verbindungen erfahren, weshalb die Menge des ausgeschiedenen Harnstoffs in einem bestimmten Verhältnisse steht zu der Menge der im Körper umgesetzten Stoffe, so daß die Menge desselben also eine größere ist bei angestrengter Arbeit als im Ruhezustande. Normaler Menschenharn enthält 2,5—3,2 Procent Harnstoff; ein gesunder Mann scheidet in 24 Stunden 22—36 Gramm aus.

Der Harn der Tiger und Bären ist oft so reich an Harnstoff, daß schon durch Zusatz von Salpetersäure zu dem nicht concentrirten Harn die Ausscheidung von Krystallen des salpetersauren Harnstoffs erfolgt. Der Harn der Vögel enthält weniger Harnstoff als der der Säugethiere, dagegen mehr Harnsäure.

Der Harnstoff verbindet sich mit Säuren, Basen und Salzen zu gut krystallisirenden Verbindungen. Beachtenswerth ist seine Verbindung mit Quecksilberoxyd, welche wegen ihrer Unlöslichkeit zur quantitativen Bestimmung des Harnstoffs benutzt wird. Dadurch, daß ein, zwei oder drei Wasserstoffatome im Harnstoff durch Alkohol- oder Säureradikale vertreten werden, entstehen zusammengesetzte Harnstoffe, von denen man eine große Menge kennt.

§. 182. **Harnsäure**, $C_5 H_4 N_4 O_3$. Sie findet sich sehr verbreitet, entweder frei oder gebunden im Harn des Menschen, der fleischfressenden Säugethiere, dem Harne von Vögeln, Amphibien und Insekten (der oft fast ganz aus harnsaurem Ammonium besteht), im Guano, in den Harnsedimenten und Gichtknoten, in geringer Menge auch im Blute und im Muskelsafte. Zu ihrer **Darstellung** kocht man Schlangenexcremente oder vorher mit verdünnter Salzsäure ausgezogenen Guano so lange mit Kalilauge, bis alles Ammoniak ausgetrieben ist, filtrirt, leitet Kohlensäure ein und zersetzt die so entstandene Lösung des sauren harnsauren Kaliums mit Salzsäure.

Die Harnsäure bildet ein weißes, krystallinisches Pulver, ist geschmack- und geruchlos, wenig löslich in heißem, kaum in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich ohne Zersetzung und kann daraus durch Wasser wieder gefällt werden. In Salpetersäure löst sie sich leicht unter Zersetzung; dampft man die Lösung ab, so erhält man eine Masse, die durch kohlensaures Ammonium purpurroth, durch Kali tief violettblau gefärbt wird. Der trockenen Destillation unterworfen, zerfällt die Harnsäure in Blausäure, Harnstoff, Cyanursäure und Cyanammonium, und hinterläßt zuletzt eine stickstoffhaltige Kohle. — Die Harnsäure ist eine schwache, zweibasische Säure. Ihre neutralen Alkalisalze sind in Wasser schwer löslich, leicht aber in überschüssigem Kali, aus welcher Lösung sie durch Kohlensäure als saure Salze gefällt werden. Das Natrium-, Ammonium- und Calciumsalz finden sich häufig in Harnsedimenten.

Unter den vielen Umwandlungsprodukten der Harnsäure verdienen folgende besonders hervorgehoben zu werden.

Wird eine Lösung von Harnsäure in überschüssiger concentrirter Kalilauge längere Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt, so scheidet sich das Kaliumsalz der **Uroxansäure**, $C_5 H_8 N_4 O_6$, in perlmutterglänzenden Blättchen ab. Aus der Lösung dieses Salzes wird die Uroxansäure durch Salzsäure als weißes krystallinisches, in heißem Wasser unter theilweiser Zersetzung lösliches Pulver gefällt.

Das **Alloxan**, $C_4 H_2 N_2 O_4$, findet sich zuweilen im Darmschleim, und bildet sich bei der Oxydation der Harnsäure durch Salpetersäure. Es ist in Wasser leicht löslich; die Lösung färbt die Haut purpurroth

und ertheilt ihr einen widrigen Geruch. Es reagirt sauer und giebt mit Eisenoxydulsalzen eine indig-blaue Färbung. — Kommt das Alloxan mit Alkalien zusammen, so entstehen die betreffenden Salze der Alloxansäure, $C_4 H_4 N_2 O_5$, welche durch Zersetzung ihres Baryumsalzes mittelst Schwefelsäure als strahlig krystallinische, leicht lösliche, sehr saure Masse erhalten wird. — Durch Oxydation der Harnsäure oder des Alloxans mit Salpetersäure entsteht die Parabansäure, $C_3 H_2 N_2 O_3$, farblose dünne Blättchen, leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether löslich. In ähnlicher Weise wie sich aus dem Alloxan die Alloxansäure bildet, entsteht aus der Parabansäure die Oxalursäure, $C_3 H_4 N_2 O_4$, deren Ammoniumsalz in geringer Menge im Harn enthalten ist.

Alloxantin, $C_8 H_4 N_4 O_7 + 3 H_2 O$, bildet sich durch freiwillige Zersetzung des Alloxans, sowie bei der Oxydation der Harnsäure durch verdünnte Salpetersäure; kleine farblose, in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter lösliche Krystalle; mit Barytwasser giebt es einen tief violettblauen Niederschlag, der sich beim Erhitzen in alloxansaures und dialursaures Salz verwandelt. — Durch Reduction des Alloxantins, z. B. durch Schwefelwasserstoff, entsteht die Dialursäure, $C_4 H_4 N_2 O_4$, farblose Prismen, die sich an der Luft röthen und allmälig in Alloxantin übergehen. — Wird Alloxantin mit sehr verdünnter Schwefelsäure gekocht, so entsteht das Ammoniumsalz der Hydurilsäure, $C_8 H_6 N_4 O_6$, welche sich außerdem auch beim Erwärmen der Harnsäure mit concentrirter Schwefelsäure bildet. Sie ist eine starke zweibasische, in Wasser und Alkohol schwer lösliche Säure, deren Lösungen mit Eisenchlorid eine prachtvoll dunkelgrüne Färbung geben. — Beim Behandeln von Alloxantin mit concentrirter Schwefelsäure entsteht Barbitursäure, $C_4 H_4 N_2 O_3$, große farblose, schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser lösliche Prismen, die beim Erhitzen mit Alkalien in Malonsäure und Harnstoff zerfallen. Bei der Einwirkung von Salpetersäure oder salpetriger Säure auf Hydurilsäure entsteht Nitrosobarbitursäure, Violursäure, $C_4 H_3 (NO) N_2 O_3 + H_2 O$, deren Kaliumsalz tiefblaue Prismen bildet, deren Lösung durch Kalilauge roth gefärbt wird. Die Salze dieser Säure zeichnen sich überhaupt alle durch prachtvolle Färbung aus. — Beim Vermischen von Alloxantinlösung mit Salmiaklösung scheidet sich die Amidobarbitursäure (Uramil, Murexan), $C_4 H_3 (NH_2) N_2 O_3$, in feinen weißen Krystallen ab, die sich an der Luft roth färben. Sie löst sich ohne Veränderung in Ammoniak; beim Kochen dieser Lösung aber giebt sie Murexid, $C_8 H_4 N_5 O_6 NH_4 + H_2 O$. Das letztere ist das saure Ammoniumsalz der noch nicht isolirten Purpursäure, $C_8 H_5 N_5 O_6$. Das Murexid bildet sich auch, wenn zu in kochendem Wasser befindlichem Murexan allmälig Quecksilberoxyd gesetzt wird. Das Muroxid ist ausgezeichnet durch die prachtvolle metallisch glänzende grüne Farbe seiner Krystalle, die im durchfallenden Lichte schön roth erscheinen. Seine Entstehung kann zur Nachweisung von Harnsäure benutzt werden.

Das Allantoïn, $C_4 H_6 N_4 O_3$, findet sich in der Allantoïsflüssigkeit der Kühe, im Harn noch säugender Kälber, auch im Hundeharn bei gestörter Respiration, sowie im Harn des Menschen nach Genuß von

Gerbsäure. Meistens wird es aus der Allantoïsflüssigkeit der Kühe durch Eindampfen erhalten. Künstlich läßt es sich darstellen durch Behandlung von Harnsäure mit Bleisuperoxyd. Es bildet farblose, rhombische Prismen, die in kaltem Wasser wenig, in heißem leicht löslich sind. Natriumamalgam verwandelt es in Glycoluril, $C_4 H_6 N_4 O_2$; beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure giebt es neben Harnstoff Hydantoïn, $C_3 H_4 N_2 O_2$. Werden diese drei letzten Verbindungen mit Barythydrat gekocht, so entsteht die Hydantoïnsäure, $C_3 H_6 N_2 O_3$, eine einbasische Säure, die zum Hydantoïn in derselben Beziehung steht, wie die Alloxansäure zum Alloxan.

Xanthin, harnige Säure, $C_5 H_4 N_4 O_2$, bildet den Hauptbestandtheil einiger seltener Harnsteine; außerdem findet es sich in geringer Menge im Harn, im Muskelfleisch, in vielen drüsigen Organen und im Guano. Aus letzterem kann es durch Natronlauge ausgezogen und mit Kohlensäure wieder gefällt werden. Es ist eine weiße, amorphe, in kaltem Wasser unlösliche, in heißem schwer lösliche Masse, die sich bei über 150° zersetzt. — Wird Harnsäure oder Xanthin längere Zeit mit Natriumamalgam behandelt, so bildet sich das Hypoxanthin oder Sarkin, $C_5 H_4 N_4 O$. Dasselbe findet sich auch, meistens von Xanthin begleitet, im thierischen Körper, so im Muskelfleische, besonders im Herzmuskel des Pferdes, in der Leber und Milz des Ochsen, im Harn, im Blut ꝛc. Es bildet farblose, mikroskopische Nadeln; in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter löslich. Mit Alkalien, Säuren und Salzen giebt es krystallisirbare Verbindungen.

Einige bis jetzt noch nicht künstlich aus Harnsäure hergestellte, aber zu ihr in naher Beziehung stehende Verbindungen sind:

Das Guanin, $C_5 H_5 N_5 O$; es ist hauptsächlich im Peruguano und den Excrementen der Kreuzspinne enthalten, findet sich außerdem noch in geringer Menge in der Leber und in der Bauchspeicheldrüse, sowie in den Schuppen und Schwimmblasen einiger Fische. Man stellt es gewöhnlich aus dem Guano dar. Es ist ein weißes, amorphes, geruch- und geschmackloses, in Wasser unlösliches Pulver; giebt mit Säuren krystallisirende Verbindungen, aus deren Lösung es durch Ammoniak wieder gefällt wird. Durch Salzsäure und chlorsaures Kalium wird es in Guanidin, Parabansäure, Kohlensäure und verschiedene andere Verbindungen zerlegt.

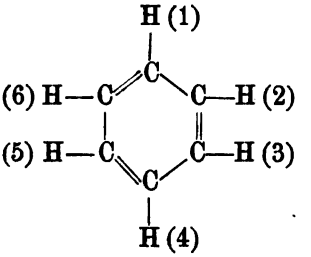
Das Kreatin, $C_4 H_9 N_3 O_2 + H_2 O$, findet sich im Safte der Muskeln aller Thierklassen (daher ist es auch im Fleischextract enthalten), im Gehirn, im Blut und in der Amniosflüssigkeit. Seine Darstellung geschieht auf folgende Weise: Fein gehacktes Fleisch wird mit kaltem Wasser gut ausgezogen, die ausgepreßte Flüssigkeit wird zur Abscheidung des Eiweißes gekocht, das Filtrat mit Barytwasser versetzt, um die Phosphorsäure abzuscheiden, und die wieder filtrirte Flüssigkeit auf $^1/_{20}$ ihres Volumens concentrirt. Die beim Erkalten sich abscheidenden unreinen Krystalle werden durch Umkrystallisiren gereinigt. Es bildet farblose durchsichtige Säulen von schwach bitterem Geschmack, ist schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol.

Bei 100° verliert es sein Krystallwasser; bildet mit Säuren wenig beständige, krystallisirende Salze, deren Lösung beim Erhitzen Kreatinin giebt. Beim Erhitzen mit Barytwasser liefert es u. a. Harnstoff und Sarkosin. — Das hauptsächlichste Zersetzungsprodukt des Kreatins ist das Kreatinin, $C_4 H_4 N_3 O$, welches sich schon beim Erwärmen der wässerigen Lösung des Kreatins bildet, besonders wenn dieser eine verdünnte Säure zugesetzt war. Es findet sich im Harn besonders nach Fleischnahrung; vom Menschen werden im normalen Zustande in 24 Stunden 1—1,3 Gramm Kreatinin ausgeschieden. Aus dem Harn erhält man es, indem man denselben mit Kalkmilch versetzt, das Filtrat im Wasserbade bis zur Abscheidung des Chlornatriums verdampft, die Mutterlauge mit Chlorzink ausfällt; der entstandene Niederschlag wird durch Kochen mit Bleihydroxyd zersetzt, zur Trockne verdampft und mit absolutem Alkohol ausgezogen. Das Kreatinin bildet farblose, in Wasser und heißem Alkohol leicht lösliche Säulen; es reagirt stark alkalisch, und treibt das Ammoniak aus seinen Salzen aus. Mit Säuren und verschiedenen Salzen giebt es krystallisirbare Verbindungen. Mit Basen in Berührung geht es leicht in Kreatin über.

II. Benzol-Derivate (Aromatische Verbindungen).

§. 183. In ähnlicher Weise wie sich die einzelnen Glieder der Fettkörper von dem Sumpfgas ableiten, lassen sich die aromatischen Verbindungen auf das Benzol, $C_6 H_6$, zurückführen. Von den Fettkörpern unterscheiden sie sich in vielen Beziehungen sehr wesentlich. Meistens haben sie einen weit größeren Kohlenstoffgehalt; bei allen Zersetzungen geben sie hauptsächlich Produkte, die ebenfalls in diese Klasse gehören. Zum großen Theile sind sie durch aromatischen Geruch ausgezeichnet; viele von ihnen finden sich als Produkte des thierischen und pflanzlichen Lebensprocesses, und gehören in die natürliche Gruppe der ätherischen oder aromatischen Oele. — Was die Constitution des Benzols, des Kernes aller dieser Verbindungen betrifft, so ist man allgemein zu der Ansicht gelangt, daß die in ihm befindlichen Kohlenstoffatome ringförmig an einander gelagert sind, und daß jedes Kohlenstoffatom mit je einem Wasserstoffatom verbunden ist. Die Kohlenstoffatome selbst sind so mit einander verbunden (oder aneinander gekettet), daß jedes von ihnen mit

einem der beiden ihm zunächst liegenden durch eine, mit dem andern durch zwei Affinitäten verbunden ist, so daß sich für das Benzol die Constitutionsformel ergiebt:



Die Wasserstoffatome des Benzols können nun ebenso wie im Sumpfgas durch einwerthige Elemente oder Atomgruppen ersetzt werden; dadurch, daß sie durch Alkoholradicale vertreten werden, entstehen die Homologen des Benzols; treten Hydroxylgruppen an ihre Stelle, so entstehen Alkohole; ebenso bilden sich durch Vertretung von Wasserstoff durch COH oder CO . OH Aldehyde resp. Säuren. Besonders interessant ist die Neigung der Benzolderivate, in isomeren Verbindungen aufzutreten, d. h. wenn mehr als ein oder weniger als 6 Wasserstoffatome substituirt sind. Diese Isomerien lassen sich in der Weise erklären, daß man annimmt, sie wären bedingt durch die gegenseitige Stellung der substituirenden Atome oder Atomgruppen. So sind z. B. drei isomere Körper möglich, welche die gemeinschaftliche Formel $C_6 H_4 Cl_2$ haben, sich aber wesentlich von einander unterscheiden. Man nimmt nun an, daß in dem einen die in obiger Formel mit (1) und (2), in dem zweiten die mit (1) und (3), und in dem dritten die mit (1) und (4) bezeichneten Wasserstoffatome durch Chlor vertreten sind, und man bezeichnet im Allgemeinen Verbindungen, in denen zwei benachbarte Wasserstoffatome substituirt sind, als Orthoverbindungen; in den Metaverbindungen sind die beiden substituirten Wasserstoffatome durch eine Gruppe CH, und in den Paraverbindungen durch zwei Gruppen CH von einander getrennt. In ähnlicher Weise lassen sich die Isomerien erklären bei den Substitutionsprodukten, in denen mehr als zwei Wasserstoffatome substituirt sind. Als Beispiel für die Benennung mögen die Namen für die Chlorsubstitutionsprodukte des Benzols dienen:

$C_6 H_5 Cl$ = Monochlorbenzol;
$C_6 H_4 Cl_2$ = Dichlorbenzol;
$C_6 H_3 Cl_3$ = Trichlorbenzol;
$C_6 H_2 Cl_4$ = Tetrachlorbenzol;
$C_6 H Cl_5$ = Pentachlorbenzol;
$C_6 Cl_6$ = Perchlorbenzol.

Ein weiteres Eingehen auf diese theoretisch höchst interessanten Verhältnisse würde uns für den vorliegenden Zweck zu weit führen, und können wir überhaupt nur den wichtigsten der hierher gehörenden Verbindungen unsere Aufmerksamkeit widmen.

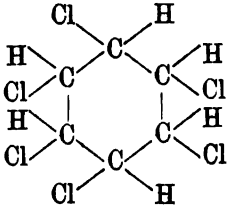
Erste Gruppe.

Kohlenwasserstoffe der Formel $C_n H_{2n-6}$.

Das Benzol, Benzin, $C_6 H_6$.

§. 184. Dasselbe bildet sich bei der Zersetzung der meisten organischen Stoffe in heller Rothgluth, findet sich daher in den Produkten der trocknen Destillation dieser Stoffe, und ist besonders im Steinkohlentheer enthalten. Letzterer besteht aus dem sogenannten leichten und schweren Steinkohlentheeröl, von denen das erstere leichter als Wasser, das zweite schwerer als dieses ist. Das in dem leichten Steinkohlentheeröle enthaltene Benzol wird aus diesem gewonnen, indem man es der fractionirten Destillation unterwirft, und das zwischen 80 und 85° übergehende Produkt durch wiederholte Rectification reinigt, einer Kälte von — 5° aussetzt und die Flüssigkeit dann von dem krystallinisch erstarrten Benzol abpreßt, und letzteres durch wiederholte Destillation reinigt, bis man ein ganz bei 80° übergehendes Produkt erhalten hat. Zweckmäßig werden vor der Destillation in dem Theeröle enthaltene Basen und andere fremde Stoffe durch Waschen mit Säuren und Natronlauge entfernt. Künstlich erhält man das Benzol durch Destillation eines innigen Gemenges von 1 Theil Benzoësäure mit 3 Theilen gebranntem Kalk. Außerdem bildet es sich neben anderen Kohlenwasserstoffen bei starker Erhitzung von Acetylen. — Das Benzin ist eine farblose Flüssigkeit von 0,899 spec. Gew. bei 0°, zeigt im reinen Zustande einen charakteristischen angenehmen Geruch, erstarrt bei 0° zu farblosen Krystallen, die bei + 8° wieder schmelzen, siedet bei 81°; ist in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich, dient als ausgezeichnetes Lösungsmittel für manche Stoffe, namentlich Fette, Kautschuk, einige Alkaloïde, auch Phosphor, Jod ꝛc., und ist aus diesem Grunde ein allbeliebtes Reinigungsmittel für Kleidungsstücke ꝛc.

Die schon dem Namen nach erwähnten Chlorsubstitutionsprodukte des Benzols bilden sich nicht bei direkter Einwirkung von Chlor auf letzteres, sondern nur bei gleichzeitiger Gegenwart von Jod. Wirkt Chlor allein auf Benzol, so entstehen sogenannte Additionsprodukte, indem die doppelte Bindung je zweier Kohlenstoffatome aufgehoben wird, so daß z. B. das Benzolhexachlorid die Formel hat:



$= C_6 H_6 Cl_6$.

§. 185. Von den vielen Substitutionsprodukten des Benzols sind als allgemein bekannt zu erwähnen:

Das Nitrobenzol, $C_6H_5(NO_2)$; dasselbe wird erhalten, wenn man Benzol in kalt gehaltene starke Salpetersäure allmälig eintröpfelt; es ist eine gelbliche Flüssigkeit von 1,2 spec. Gew., welche bei 3° zu nadelförmigen Krystallen erstarrt, bei 205—210° siedet, sich durch bittermandelölartigen Geruch auszeichnet und darum zu Parfümeriezwecken (Mirbanöl) verwandt wird.

Anilin (Amidobenzol, Phenylamin), $C_6H_5(NH_2)$. Behandelt man das Nitrobenzol mit reducirenden Substanzen, z. B. mit Zink und einer verdünnten Säure oder mit einer alkalischen Traubenzuckerlösung, oder mit Schwefelammonium, so entsteht das Anilin, welches sich u. a. auch bildet, wenn man Phenylalkohol mit Ammoniak in einem zugeschmolzenen Glasrohre auf 300° erhitzt, desgleichen bei der Destillation von Indigo mit starker Kalilauge; auch unter den Produkten der trocknen Destillation von Steinkohlen ist es in geringer Menge (0,3 bis 0,5 Procent) enthalten. Fabrikmäßig wird es dargestellt durch Erwärmen von Nitrobenzol mit Essigsäure und Eisenfeile. Frisch dargestellt ist es eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit, welche sich aber an der Luft bald bräunt und allmälig verharzt; es riecht eigenthümlich, etwas an Honig erinnernd, schmeckt scharf brennend, hat das spec. Gew. von 1,036, siedet bei 184,5°, ist in Wasser wenig, in Alkohol und Aether nach allen Verhältnissen löslich. Es verhält sich wie eine starke Base und fällt daher manche Metalloxyde. Charakteristisch ist die purpurviolette Färbung, welche entsteht, wenn die wässerige Lösung mit Chlorkalklösung versetzt wird. Saures chromsaures Kalium zu einer Lösung des Anilins in concentrirter Schwefelsäure gesetzt, erzeugt erst eine rothe, dann eine sehr intensive blaue Färbung. — Mit Säuren bildet das Anilin gut krystallisirende Salze; das salzsaure Anilin z. B., $C_6H_5.NH_2.HCl$, bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln, und kann sich wieder mit vielen Metallchloriden zu Doppelsalzen vereinigen. — Die Salzbilder wirken substituirend auf den Wasserstoff des im Anilin enthaltenen Benzolrestes, wodurch die basischen Eigenschaften des Anilins sehr abgeschwächt werden. — Auch der Wasserstoff der NH_2-Gruppe des Anilins kann durch Alkohol- oder Säureradicale vertreten werden, so daß auf diese Weise die Anzahl der Substitutionsprodukte des Anilins eine außerordentlich große ist. Von mehreren dieser Verbindungen wird gleich nachher bei den Anilinfarben die Rede sein. — Vermischt man schwefelsaures Anilin mit cyansaurem Kalium, so entsteht eine Verbindung, die angesehen werden kann als Harnstoff, in dem ein Wasserstoffatom durch C_6H_5 vertreten ist, Phenylcarbamid oder Phenylharnstoff, $CO\begin{matrix}NH.C_6H_5\\NH_2\end{matrix}$, farblose nadelförmige, in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle, die beim Erhitzen in Ammoniak, Cyanursäure und Diphenylharnstoff (Carbanilid), $CO\begin{matrix}NH.C_6H_5\\NH.C_6H_5\end{matrix}$, zerfallen; diese letztere Verbindung entsteht auch beim

Erhitzen von Anilin mit Harnstoff. — Wirkt salpetrige Säure auf Anilinverbindungen ein, so entsteht eine neue Reihe von Derivaten, Diazoverbindungen; den Ausgangspunkt für die Darstellung dieser Körper bildet das salpetersaure Diazobenzol, $C_6H_4N_2.HNO_3$, welches sich bildet, wenn in mit Wasser übergossenes salpetersaures Anilin salpetrige Säure geleitet wird; es bildet lange, farblose Nadeln, die in Wasser leicht, in Alkohol wenig, und in Aether und Benzol unlöslich sind; explodirt durch Schlag und beim Erhitzen sehr heftig. — Azobenzol, $C_{12}H_{10}N_2$, entsteht beim Behandeln von Nitrobenzol mit Natriumamalgam; bildet große rothe Krystalle, die bei 66,5° schmelzen und ohne Zersetzung bei 293° destilliren.

Die Benzolsulfosäure, $C_6H_5.SO_2.OH + 1\frac{1}{2}H_2O$, wird auf ähnliche Weise aus dem Benzol erhalten, wie die Aethersäuren aus den betreffenden Alkoholen, nämlich durch Mischen von Benzol mit rauchender Schwefelsäure, Verdünnen mit Wasser, Neutralisiren mit kohlensaurem Baryum oder Blei und Zersetzen der so erhaltenen leicht löslichen Salze mit Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff.

Wird Monochlorbenzol mit Natrium behandelt, so tritt das Chlor an das Natrium, und es entsteht Diphenyl, $C_{12}H_{10}$, nach der Gleichung:

$$C_6H_5Cl + C_6H_5Cl + 2Na = C_6H_5.C_6H_5. + 2NaCl.$$

Dasselbe bildet große farblose Blätter, ist leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser, schmilzt bei 70,5° und siedet bei 240°. Auch bildet sich dieser Körper beim Hindurchleiten von Benzoldämpfen durch eine glühende Röhre. Es bildet eine ebenfalls große Menge von Substitutionsderivaten. — Aus Mono- und Dibrombenzol entsteht bei Einwirkung von Natrium Diphenylbenzol, $C_{18}H_{14} = C_6H_4\begin{matrix}<C_6H_5\\<C_6H_5\end{matrix}$, farblose, bei 205° schmelzende und bei 400° siedende Krystalle.

Toluol (Methylbenzol), $C_7H_8 = C_6H_5.CH_3$.

§. 186. Das Toluol findet sich im leichten Steinkohlentheeröl, und wird daraus durch fractionirte Destillation erhalten; außerdem ist es vorhanden in den Produkten der trocknen Destillation des Tolubalsams (daher sein Name), des Drachenblutes und anderer Harze. Es ist eine farblose, dem Benzol sehr ähnliche Flüssigkeit, von angenehm aromatischem Geruch, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, leicht in Aether, von 0,882 spec. Gew.; es siedet bei 111°, unterscheidet sich auch dadurch vom Benzol, daß es noch nicht bei — 20° erstarrt. Es ist, ähnlich wie Benzol, mit hellleuchtender Flamme brennbar. Wie sich Benzol bei der Destillation von Benzoësäure mit Kalk bildet, entsteht das Toluol auf dieselbe Weise aus der Toluylsäure. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure oder Chromsäure giebt es Benzoësäure.

Die Substitutionsprodukte des Toluols sind noch mannigfaltiger als diejenigen des Benzols. Wirkt z. B. Chlor bei guter Abkühlung oder

bei Gegenwart von Jod auf Toluol, so tritt es an die Stelle von Wasserstoffatomen im sogenannten Benzolrest (C_6H_5); die so entstehenden Verbindungen sind sehr constant. Leitet man dagegen Chlor in siedendes Toluol, so wird Wasserstoff in der Methylgruppe substituirt, es bilden sich dabei aber leicht zersetzbare Verbindungen. Die so erhaltenen Monosubstitutionsprodukte unterscheiden sich auch noch durch ihr Verhalten gegen Oxydationsgemische: diejenigen, in denen der Wasserstoff des Methyls substituirt ist, geben Benzoësäure, von den anderen geben die Meta- und Paraverbindungen Substitutionsprodukte der Benzoësäure, die Orthoverbindungen dagegen werden vollständig zersetzt. — Die übrigen Substitutionsprodukte des Toluols entstehen auf ähnliche Weise wie die des Benzols. Von besonderer Bedeutung sind die Amidoverbindungen geworden.

§. 187. Amidotoluol, Toluidin, $C_6H_4(NH_2)CH_3$. Die drei möglichen isomeren Verbindungen von dieser Zusammensetzung werden auf ähnliche Weise wie Anilin aus Nitrobenzol aus den entsprechenden Nitrotoluolen erhalten. Das rohe Toluol des Handels besteht aus Ortho- und Para-Toluidin. Das Ortho-Toluidin ist eine farblose Flüssigkeit von 1,00 spec. Gew.; es siedet bei 197° und erstarrt noch nicht bei — 20°. In Wasser ist es wenig löslich; die wässerige Lösung färbt sich mit Chlorkalk blau. Große Aehnlichkeit mit ihm hat das Meta-Toluidin von 0,998 spec. Gew. und 197° Siedepunkt; es erstarrt nicht bei — 13°; wird durch Chlorkalk orangebraun. Das Para-Toluidin bildet große, bei 45° schmelzende, farblose Krystalle; siedet bei 198°, wird mit Chlorkalk orangeroth. — Isomer mit Toluidin ist das Benzylamin, $C_6H_5 . CH_2 . NH_2$, welches sich bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Benzylchlorid bildet, hauptsächlich aber erhalten wird durch Behandlung von Benzonitril mit Zink und Schwefelsäure. Es ist eine wasserhelle Flüssigkeit von eigenthümlichem schwach aromatischem Geruche und 0,99 spec. Gew.; siedet bei 183°; mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether, zeigt alkalische Reaction und bildet krystallisirbare Salze.

Die Anilinfarben haben seit einer Reihe von Jahren eine so große Bedeutung erlangt, daß es angemessen erscheint, ihrer Entstehung und Bildung kurz zu gedenken. Schon beim Anilin und eben noch beim Toluidin wurde erwähnt, daß diese Stoffe mit gewissen Reagentien eigenthümliche Färbungen hervorbringen. Die durch Chlorkalk und Anilin entstehende Färbung entdeckte Runge 1835. Im Jahre 1856 brachte Perkins die erste Anilinfarbe in den Handel. Die für die jetzige ganze Farbenindustrie wichtigste Entdeckung machte Hofmann, indem er 1858 zuerst das Anilinroth durch Einwirkung von Chlorkohlenstoff auf Anilin darstellte. — Den Ausgangspunkt für die Darstellung aller Anilinfarben bildet das Anilinöl des Handels, ein Gemisch wechselnder Mengen von Anilin, Toluidin und dem diesem isomeren Pseudotoluidin. Dies Rohanilin wird dargestellt durch Einwirkung von Essigsäure und Eisenfeile auf Nitrobenzol, und darauf folgende fractionirte Destillation: die bei 175—230° übergehenden Produkte sind die genannten Verbindungen.

Das Benzin des Handels ist ein Gemisch von Benzol, Toluol, Xylol und liefert daher verschiedene Nitroverbindungen, die man in der Technik als leicht- und schwersiedende unterscheidet. Die leichtsiedenden liefern Aniline, deren Siedepunkt zwischen 180° und 195° liegt, während die aus schwersiedenden Nitrobenzolen dargestellten Aniline bei 210—220° sieden; die ersteren enthalten mehr Anilin und liefern besonders rothe Farben, während die letzteren vorwiegend aus Toluidin bestehen und blaue Farben geben. Die Anilinfarben sind meistens Salze gewisser ungefärbter Basen. Die wichtigsten sind folgende:

Rosanilin, $C_{20}H_{19}N_3$. Seine Salze entstehen beim Erhitzen von Anilinöl mit oxydirenden Substanzen, wie Zinnchlorid, Queckfilberchlorid, Arsensäure ꝛc.; meistens wird die Arsensäure zu ihrer Darstellung verwandt, ein Umstand, der wohl zu berücksichtigen ist, da dadurch die Farben stets arsenhaltig sind und schon häufig zu Vergiftungserscheinungen Anlaß gegeben haben. Die freie Base erhält man durch Zersetzung ihres essigsauren Salzes mit Ammoniak als röthlich krystallinischen Niederschlag. Das Rosanilin ist eine dreisäurige Base; mit 1 Molekül einer Säure giebt es gut krystallisirende Salze, welche im durchfallenden Lichte schön roth, im auffallenden Lichte prachtvoll grün metallisch glänzend erscheinen. Das einfach-salzsaure Rosanilin, $C_{20}H_{19}N_3 . HCl$, ist das so beliebte Fuchsin; ihm gleicht das Azalein, einfach-salpetersaures Rosanilin. Durch Erhitzen von Rosanilin oder seinen Salzen mit Jodäthyl und Alkohol entstehen die Salze des Triäthyl-Rosanilins, $C_{20}H_{16}(C_2H_5)^3N_3$, die sich mit schöner blauvioletter Farbe lösen (Anilinviolett). Werden die Salze des Rosanilins mit überschüssigem Anilin bei 180° erhitzt, so erhält man ebenfalls prachtvolle Farben, die Salze des Triphenyl-Rosanilins, $C_{20}H_{16}(C_6H_5)^3N_3$, sind. Besonders schön ist das salzsaure Salz dieser Base (Anilinblau).

Durch Einwirkung von Zink und Salzsäure oder Schwefelammonium bildet sich aus Rosanilinsalzen Leukanilin, $C_{20}H_{21}N_3$, ein weißes, in Wasser schwer lösliches Pulver, das sich an der Luft schwach roth färbt, farblose Salze liefert, und durch Oxydationsmittel wieder in Rosanilin verwandelt wird. — Bei der Bereitung des Rosanilins entsteht als Nebenprodukt das Chrysanilin, $C_{20}H_{17}N_3$, von dem Wolle und Seide goldgelb gefärbt werden; dieselbe Wirkung bringen seine Salze hervor.

Anilingrün, Jodgrün, $C_{20}H_{16}(CH_3)^3N . (CH_3J)^2 + H_2O$, ist ein Farbstoff von prachtvoll grüner Farbe. Es entsteht beim längeren Erhitzen von 1 Theil essigsaurem Rosanilin mit 2 Th. Jodmethyl und 2 Th. Methylalkohol unter Druck auf 100°. — Ein anderes Anilingrün, sogenanntes Aldehydgrün, dessen Constitution noch unbekannt ist, findet ebenfalls in der Färberei viele Anwendung. Dieser Farbstoff wird aus schwefelsaurem Rosanilin durch Behandlung desselben mit Aldehyd gewonnen; es entsteht zuerst ein unbeständiger blauer Farbstoff, der durch unterschwefligsaures Natrium in das beständigere Grün umgewandelt wird. Das Aldehydgrün ist leicht löslich in Wasser und wird aus seiner Lösung durch Tannin oder essigsaures Natrium gefällt.

Mauveïn, $C_{27} H_{24} N_4$. Die wichtigste Farbe dieser Base ist das schwefelsaure Salz, Anilinpurpur, Anileïn, Indisin, Rosolan, Violin. Es wird dargestellt, indem man in der Kälte eine verdünnte Lösung von schwefelsaurem Anilin mit einer verdünnten Lösung von saurem chromsaurem Kalium vermischt, und eine Zeit lang stehen läßt. Der entstandene schwarze Rückstand wird ausgewaschen und mit leichtem Steinkohlentheeröl behandelt, um gewisse fremde Beimengungen zu entfernen. Aus dem Rückstande wird die Farbe mit Alkohol, Holzgeist ꝛc. ausgezogen. Durch Zusatz eines Alkalis zu der Lösung dieses Salzes wird das Mauveïn als schwarze glänzende Masse abgeschieden. In Alkohol löst es sich mit violetter Farbe, die durch Säuren sofort in Purpur verwandelt wird. Seine Salze zeichnen sich durch grünen Metallglanz aus.

Anilinbraun (Havannabraun) erhält man durch Erhitzen von Anilinblau oder Anilinviolett mit salzsaurem Anilin auf 240°. Ein anderes Braun, Bismarckbraun, entsteht beim Schmelzen von Fuchsin mit salzsaurem Anilin. — Ein weiteres Eingehen auf die Anilinfarben gestattet der Zweck dieses Buches nicht.

Andere hierher gehörende Kohlenwasserstoffe.

§. 188. Durch Vertretung von 2 Wasserstoffatomen im Benzol durch Methyl entstehen die Dimethylbenzole, $C_6 H_4 (CH_3)^2$, von denen die drei möglichen isomeren Körper bekannt sind; sie führen auch wohl den gemeinschaftlichen Namen Xylole. Ihnen isomer ist das Aethylbenzol, $C_6 H_5 . C_2 H_5$.

Von Trimethylbenzol, $C_6 H_3 (CH_3)^3$, finden sich zwei isomere Modificationen im leichten Steinkohlentheeröl, das Mesitylen und das Pseudocumol. Das Mesitylen bildet sich außerdem bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Aceton, und wird auch auf diese Weise gewöhnlich dargestellt. Es ist eine farblose, eigenthümlich aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei 163° siedet. Das Pseudocumol siedet bei 166°. — Das isomere Propylbenzol, $C_6 H_5 . C_3 H_7$, oder Cumol entsteht bei der Destillation von Cuminsäure mit Kalk; farblose, bei 151° siedende Flüssigkeit, die bei der Oxydation Benzoësäure giebt.

Unter den übrigen Homologen des Benzols ist noch das Cymol, $C_{10} H_{14}$, Propylmethylbenzol, zu nennen. Dasselbe findet sich im Römisch-Kümmelöl (aus den Samen von Cuminum Cyminum), in den Samen des Wasserschierlings, im Thymianöl und verschiedenen anderen flüchtigen Pflanzenölen; auch im Steinkohlentheeröl ist es enthalten. Künstlich erhält man es durch Destillation von Kampher mit Chlorzink oder Phosphorsäureanhydrid, oder durch Erwärmen von Kampher mit Schwefelphosphor. Farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit von 0,878 spec. Gew.; siedet bei 178°.

Phenole.

§. 189. In ihrer Zusammensetzung gleichen die Phenole den Alkoholen der Sumpfgasreihe. So wie diese entstehen sie aus den entsprechenden Kohlenwasserstoffen durch Vertretung von Wasserstoff durch Hydroxyl, HO; es giebt also ein- und mehratomige Phenole. Von den Alkoholen unterscheiden sie sich aber dadurch, daß ihr Hydroxylwasserstoff leicht durch Metalle ersetzt werden kann, aus welchen Verbindungen jedoch das Phenol schon durch Kohlensäure wieder frei gemacht werden kann. Bei der Oxydation geben sie weder Aldehyde noch eigenthümliche Säuren, sondern zerfallen in Kohlensäure, Oxalsäure, Essigsäure ꝛc. Mit verschiedenen Körpern liefern sie eine große Zahl von Farben; man vermuthet sogar, daß die Phenole zu gewissen natürlichen Pflanzenfarben in Beziehung stehen. — Die Phenole bilden sich bei der trocknen Destillation vieler organischer Körper, und finden sich daher auch im Steinkohlentheeröl. Aus den betreffenden Kohlenwasserstoffen erhält man sie, indem man aus diesen durch Behandeln mit Schwefelsäure die Sulfosäure herstellt, diese mit Kali schmilzt, und das so entstandene Salz durch eine Säure zersetzt.

§. 190. Einatomige Phenole. Phenol, Phenylalkohol, Carbolsäure. $C_6 H_6 O = C_6 H_5 . OH$. Es ist in den Produkten der trocknen Destillation von Steinkohlen, Knochen, Holz ꝛc. enthalten; außerdem findet es sich im Castoreum und im Harn pflanzenfressender Thiere; im Menschenharn besonders nach Genuß von Benzol. In seinen Eigenschaften erinnert es sehr an das aus dem Holztheer dargestellte Kreosot und kommt statt des letzteren viel im Handel vor. Aus dem Steinkohlentheer stellt man es dar, indem man diesen mit Kalilauge schüttelt, das nicht Gelöste entfernt und aus der Lösung ein unreines Phenol abscheidet, welches durch fractionirte Destillation gereinigt wird. Um es rein zu erhalten, wird das zwischen 180° und 190° übergehende Produkt bis auf — 10° abgekühlt; die ausgeschiedenen Krystalle werden durch Pressen von der Mutterlauge getrennt. Das im Handel unter dem Namen „rohe Carbolsäure" vorkommende Präparat enthält die zwischen 150° und 200° destillirenden Theile des Steinkohlentheers, und hat einen Gehalt an Phenol von 10—25 Procent. Im reinen Zustande krystallisirt es in langen farblosen Nadeln, schmilzt bei 37,5° und siedet bei 182—183°; spec. Gew. = 1,066; ist in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich, schmeckt scharf brennend, wirkt auf organische Körper ertödtend und stark antiseptisch; die Haut macht es weiß und verändert sie. Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspan wird, besonders beim nachherigen Trocknen an der Sonne, durch den Dampf des Phenols oder seiner wässerigen Lösung schön blau gefärbt. — Das Phenol findet, am bekanntesten unter dem Namen Carbolsäure, vielfache Anwendung als Desinfectionsmittel, zum Conserviren des Holzes, zur Darstellung vieler Farben, als äußerliches Arzneimittel ꝛc. ꝛc. Es ist stark

giftig; als Gegenmittel wird Zuckerkalk empfohlen. — Mit Alkohol- und Säureradicalen bildet es Aether, unter denen der Phenol-Methyläther, Anisol, $C_6H_5.O.CH_3$, zu nennen ist, der sich bei der Destillation von Anissäure mit Kalk bildet. Unter seinen Substitutionsprodukten verdient besondere Erwähnung das

Trinitrophenol, Pikrinsäure, $C_6H_2(NO_2)^3OH$, ein zum Gelbfärben von Seide sehr geschätzter Stoff. Die Pikrinsäure ist das Produkt der Einwirkung von Salpetersäure auf eine große Zahl pflanzlicher und thierischer Stoffe, besonders der Phenolverbindungen und aller derjenigen, welche bei der trockenen Destillation ähnliche Verbindungen liefern. Am besten stellt man sie dar durch längeres Kochen von reinem krystallisirten Phenol. Durch gleiche Behandlung bildet sie sich aus Salicin, Saligenin, Salicylsäure, Cumarin, Benzoëharz, Indigo, Seide, Wolle ꝛc. Hellgelbe, glänzende, bättrige oder (aus Aether krystallisirt) säulenförmige Krystalle, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser minder löslich; die gelbgefärbte Lösung reagirt sauer, schmeckt säuerlich bitter, giebt mit Leimlösung einen Niederschlag. Die Salze sind gelb, die meisten in Wasser, wohl auch in Alkohol löslich, das Kaliumsalz ist in Wasser schwer löslich, in Alkohol unlöslich. Beim raschen Erhitzen detonirt die Pikrinsäure heftig, ebenso ihre Salze. Sie ist für Thiere ein heftiges Gift. Beim Behandeln von Pikrinsäure mit Cyankalium entsteht das Kaliumsalz der in freiem Zustande noch nicht dargestellten Pikrocyaminsäure (Isopurpursäure), $C_8H_5N_5O_6$. Die Salze dieser Säure sind meistens braunroth und schillern mit grünem Metallglanz; ihre Lösungen sind intensiv purpurfarben. Das Kaliumsalz explodirt bei 215° heftig. Das Ammoniumsalz hat große Aehnlichkeit mit dem Murexid, und wird auch als Isomurexid bezeichnet. Das Kaliumsalz wird zum Roth- und Braunfärben benutzt. — Durch Schwefelammonium und andere reducirende Substanzen wird das pikrinsaure Ammonium in Pikraminsäure (Dinitroamidophenol), $C_6H_2(NO_2)^2(NH_2)OH$, verwandelt. Dieselbe krystallisirt in rothen glänzenden Nadeln, schmilzt bei 165°, und bildet rothe krystallinische Salze, welche die thierische Faser schön färben. — In concentrirter Schwefelsäure löst Phenol sich unter Bildung von Phenolsulfosäure, $C_6H_6SO_4$, von der gewöhnlich zwei Modificationen auftreten.

Die übrigen hierher gehörenden Phenole, von denen mehrere Modificationen existiren, haben die Zusammensetzung C_7H_8O (Kresol), $C_8H_{10}O$ und $C_{10}H_{14}O$. Letztere Verbindung ist das Thymol, welches sich neben anderen Kohlenwasserstoffen im Thymianöl und einigen anderen Pflanzenölen findet. Zu seiner Darstellung schüttelt man die Oele mit Natronlauge und zersetzt die verdünnte Lösung mit Salzsäure. Das Thymol bildet farblose Tafeln, riecht nach Thymian, schmeckt aromatisch stechend, schmilzt bei 44°, siedet bei 230°. In Wasser ist es wenig, in Alkohol leicht löslich. Es ist als Ersatzmittel für Carbolsäure zu chirurgischen Zwecken und zum Conserviren von Fleisch empfohlen.

§. 191. Chinone. Dieselben leiten sich von den Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe ab, indem je zwei Wasserstoffatome derselben

durch zwei Sauerstoffatome vertreten sind, die unter sich wieder durch je eine Affinität verbunden sind. Durch reducirende Substanzen werden sie leicht wieder in Phenol verwandelt. Das Chinon,

$$C_6H_4O_2 = C_6H_4\begin{cases}O\\|\\O\end{cases},$$

ist ein Körper, der sich durch Oxydation vieler anderer Verbindungen bildet, häufig auch bei der Destillation von Pflanzenstoffen mit Schwefelsäure entsteht. Es bildet goldgelbe, glänzende, jodähnlich riechende Nadeln, schmilzt bei 116° und ist schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig. In kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich; die Haut färbt es braun; ist giftig. Wird seine Lösung mit einer unzureichenden Menge schwefliger Säure behandelt, so erhält man das in prachtvoll grün metallisch glänzenden Nadeln krystallisirende Chinhydron oder grüne Hydrochinon, $C_{12}H_{10}O_4$. — Das Phloron, $C_6H_8O_2$, erhält man durch Destillation des im Buchenholztheer enthaltenen Kreosots mit Schwefelsäure und Braunstein; sein Dampf reizt die Schleimhäute stark. Auf dieselbe Weise wird aus dem Thymol das Thymochinon, $C_{10}H_{12}O_2$, erhalten.

§. 192. Zwei und dreiatomige Phenole. Von Phenolen, die sich aus dem Benzol durch Vertretung von zwei Wasserstoffatomen durch Hydroxyl ableiten, also die Formel $C_6H_4(OH)_2$ haben, sind drei isomere Körper bekannt, es sind:

Das Hydrochinon; es entsteht durch Reduction des Chinons mittelst schwefliger Säure oder Jodwasserstoff, außerdem durch trockene Destillation der Chinasäure ꝛc. Es bildet farblose, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Prismen, die bei 177,5° schmelzen; es sublimirt theilweise unzersetzt, ein Theil zerfällt dabei in Chinon und Wasser. Bei der Oxydation giebt es Chinon.

Das Brenzcatechin findet sich im Kino sowie in einigen Blättern; künstlich kann es auf sehr verschiedene Weise erhalten werden; besonders häufig tritt es als Produkt der trocknen Destillation vieler Pflanzenextracte (Kino, Catechu ꝛc.) auf, bildet sich auch beim längeren Erhitzen von Cellulose und anderen Kohlehydraten mit Wasser auf 200°. Es krystallisirt in farblosen Säulen, riecht schwach, ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, schmilzt bei 112° und siedet bei 240—245°, wobei es ohne Zersetzung in glänzenden Blättchen sublimirt. Die alkalische Lösung nimmt aus der Luft Sauerstoff auf und färbt sich dabei erst grün, dann schwarz; Eisenchlorid färbt es dunkelgrün; alkalische Kupferlösung wird durch Brenzcatechin reducirt. — Wird das Brenzcatechin mit Kalihydrat und methylschwefelsaurem Kalium erhitzt, so entsteht daraus ein Körper, der sich bei der trocknen Destillation des Guajacharzes findet und außerdem auch im Buchenholztheer enthalten ist, das Guajacol, $C_7H_8O_2 = C_6H_4\begin{cases}O.CH_3\\OH\end{cases}$. Es ist eine farblose, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit, die wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich ist, bei 200° siedet, und mit Alkalien schön krystallisirende Salze bildet.

Das Reſorcin entſteht aus ſehr vielen Harzen, wenn ſchmelzendes Kalihydrat auf dieſelben einwirkt; farbloſe Tafeln oder Säulen; ſchmeckt ſüßlich kratzend, iſt leicht löslich in Waſſer, Alkohol und Aether, ſchmilzt bei 104° und ſiedet bei 271°, ſublimirt aber ſchon bei niederer Temperatur. Eiſenchlorid färbt die wäſſerige Löſung ſchwarzviolett. Die Trinitroverbindung des Reſorcins (Oxypikrinſäure) bildet ſich bei der Einwirkung von Salpeterſäure auf viele ſogenannte Gummiharze. Es bildet blaßgelbe, in Waſſer ſchwer lösliche Prismen; ſeine Salze explodiren beim Erhitzen heftig. — Die Harze vieler Umbelliferen liefern bei der trocknen Deſtillation das dem Chinon iſomere Umbelliferon, farbloſe, in kaltem Waſſer wenig, in heißem, ſowie in Alkohol und Aether leicht lösliche Prismen, die von ſchmelzendem Kalihydrat in Reſorcin umgewandelt werden.

§. 193. Das Orcin, $C_7 H_8 O_2$, iſt ein Beſtandtheil vieler zum Färben verwandter Flechtenarten, in welchen es theils unmittelbar enthalten iſt, theils einen Beſtandtheil gewiſſer dieſen Flechten charakteriſtiſcher Säuren ausmacht. Zu ſeiner Darſtellung kocht man die betreffenden Flechten längere Zeit mit Kalkmilch, filtrirt, fällt den Kalk mit Kohlenſäure, verdampft und zieht den Rückſtand mit Alkohol oder Benzol aus. Es bildet große farbloſe, vierſeitig prismatiſche Kryſtalle, iſt leicht in Waſſer, desgleichen in Alkohol und Aether löslich, ſchmeckt ſehr ſüß, ſchmilzt waſſerhaltig bei 58°, waſſerfrei bei 86°, bei 290° verflüchtigt es ſich und ſublimirt unzerſetzt zu nadelförmigen Kryſtallen. Eiſenchlorid färbt die wäſſerige Löſung tief violett. — Durch Zuſammenwirken von Ammoniak und Sauerſtoff bei Gegenwart von Waſſer auf Orcin nimmt dieſes eine tiefrothe Färbung an, indem es ſich in Orceïn, $C_7 H_7 NO_3$, verwandelt. Dieſer in Waſſer und Alkohol wenig lösliche Farbſtoff löſt ſich in Weingeiſt mit ſcharlachrother, in Ammoniak mit purpurrother, in Alkalien mit violetter Farbe. Die alkaliſchen Löſungen geben mit Metallſalzen purpurfarbene Niederſchläge. Hierauf beruht die Anwendung vieler Flechten zur Bereitung von Farben, z. B. Orſeille, Perſio, Lackmus, indem man die Flechten mit faulendem Harn und Kalk gemiſcht längere Zeit der Luft ausſetzt. — Neben dem Orcin kommt in einzelnen Flechten, beſonders Usnea-Arten, das Beta-Orcin, $C_8 H_{10} O_2$, vor, welches ſich aus der Usninſäure bildet.

§. 194. Dreiatomige Phenole, $C_6 H_6 O_3$. Pyrogallol, Pyrogallusſäure. Sie entſteht aus der Gallusſäure beim Erhitzen für ſich auf 210—220° oder mit Waſſer in einem verſchloſſenen Gefäße auf 200—220°. Zu ihrer Sublimation aus Gallusſäure kann man ſich folgenden Apparates bedienen, der auch zu vielen anderen ähnlichen Sublimationen verwandt werden kann: In einem flachen gußeiſernen Topfe, etwa 3—4 Zoll tief und 18—24 Zoll weit, wird die zu ſublimirende Subſtanz (alſo in unſerem Falle die Gallusſäure oder auch ein bis zur Trockne abgedampftes Galläpfelextract) einen halben Zoll hoch ausgebreitet, die Oeffnung des Topfes mit Filtrirpapier bedeckt, dieſes um den Rand des Topfes feſtgeklebt, und mit vielen feinen Nadelſtichen durchlöchert; ſodann deckt man einen 12—18 Zoll hohen Papierhut

darüber und erhitzt den Topf durch ein untergesetztes Sand- oder Metallbad bis zu der nöthigen Temperatur. Die Dämpfe der Pyrogallussäure gehen durch das Papier und verdichten sich in dem Papierhut, während das den Topf bedeckende Filtrirpapier die zugleich entstandenen brenzlichen Oele zurückhält. Die Pyrogallussäure schmilzt bei 115°, und sublimirt bei 210° in weißen blättrigen und spießigen Krystallen; sie ist geruchlos; löst sich in $3^1/_2$ Theilen Wasser, desgleichen leicht in Alkohol und Aether; die wässerige Lösung wirkt nicht auf den Lackmusfarbstoff, schmeckt bitter und ist giftig. Mit Eisenoxydulsalzen giebt sie schwarzblaue, mit Eisenoxydsalzen dunkelbraune Färbungen. Sie reducirt die Oxyde der edlen Metalle. Die concentrirte Lösung färbt, vermöge ihrer Zersetzungsprodukte, das Haar und die Haut schwarz. Die alkalische Lösung nimmt aus der Luft rasch Sauerstoff auf und zersetzt sich in Kohlensäure, Essigsäure und braune amorphe Substanzen. Dieser Eigenschaft wegen findet die Pyrogallussäure in der analytischen Chemie Anwendung zur Entfernung von Sauerstoff aus Gasgemischen.

Der Pyrogallussäure isomer ist das Phloroglucin, welches beim Erhitzen verschiedener Glycoside und Harze mit Kalihydrat entsteht. Es zeichnet sich durch süßen Geschmack aus; bildet rhombische Krystalle mit 2 Mol. Krystallwasser, welches es beim Liegen an der Luft sowie beim Erhitzen auf 100° verliert; schmilzt bei 220°, und ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Mit Ammoniak erhitzt giebt es Phloramin, $C_6 H_7 NO_2$; dünne glänzende Blättchen, deren Lösung sich an der Luft braun färbt. Mit Säuren giebt es gut krystallisirende Salze.

Alkohole.

§. 195. Diese Alkohole verhalten sich in jeder Beziehung den Alkoholen der Sumpfgasreihe analog. Sie sind den Phenolen isomer, es sind aber die Hydroxylgruppen in ihnen nicht an Stelle von Wasserstoffatomen des Benzolkerns getreten, sondern sie ersetzen den Wasserstoff der Methyl-, Aethyl- u. s. w. Moleküle. Bei der Oxydation geben sie zuerst Aldehyde, dann Säuren. Ihre zusammengesetzten Aether kommen vielfach in der Natur vor.

Benzylalkohol, Benzalkohol, $C_7 H_8 O$, findet sich in dem aus Mexico und Peru stammenden Peru- und Tolubalsam, aber nicht frei, sondern als Aether der Benzoësäure und Zimmtsäure. Er wird gewöhnlich aus seinem Aldehyd, dem Bittermandelöl (s. dieses), dargestellt, indem man zu einer Lösung desselben in 3 Raumtheilen Alkohol 5—6 Vol. starke alkoholische Kalilösung setzt, wodurch es in Benzylalkohol und benzoësaures Kalium zerlegt wird, welches letztere durch Zusatz von Wasser gelöst wird. Nachdem darauf der Alkohol abdestillirt ist, wird der Rückstand mit Aether geschüttelt, und der beim Verdunsten des Aethers zurückbleibende Benzylalkohol rectificirt. Farblose ölige Flüssigkeit, schwach angenehm riechend, von 1,063 spec. Gew.; siedet bei 207° und wird

bei — 18° noch nicht fest. — Von Oxydationsmitteln wird er erst in Bittermandelöl, dann in Benzoësäure verwandelt; mit gasförmiger Salzsäure giebt er Benzylchlorid, mit concentrirter Kalilauge destillirt zerfällt er in Benzoësäure und Toluol; von wasserentziehenden Körpern, wie Schwefelsäure ꝛc. wird er verharzt. — Die zusammengesetzten Aether sowie die übrigen Derivate des Benzylalkohols bieten für unsere Zwecke kein Interesse.

Eine Sauerstoffverbindung des Benzylalkohols (Oxybenzylalkohol) ist das Saligenin, $C_7 H_8 O_2$, also isomer mit Orcin und Guajacol; es entsteht bei der durch Emulsin oder Speichel bewirkten Spaltung des Salicins (s. Glycoside), nach dessen Genuß es sich auch im Harn findet. Es wird am besten bereitet, indem man ein Gemisch von 50 Theilen Salicin, 200 Theilen Wasser und 3 Theilen Emulsin 12 Stunden lang einer Temperatur von 40° aussetzt: es scheidet sich beim Erkalten ein Theil des Saligenins in Krystallen ab; die von den Krystallen abfiltrirte Flüssigkeit schüttelt man mit Aether, welcher aus der wässerigen Lösung das Saligenin aufnimmt und es beim Verdunsten absetzt. Es krystallisirt in farblosen perlmutterglänzenden rhomboïdalen Tafeln, welche bei 82° schmelzen und bei 100° ohne Zersetzung theilweise sublimiren. In Wasser, Alkohol und Aether ist es leicht löslich; die Lösung ist neutral und lenkt die Polarisationsebene nicht ab; von basisch essigsaurem Blei wird sie gefällt, von Eisenoxydsalzen indigoblau gefärbt. Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird es unter Ausscheidung von Wasser in Saliretin, $C_{14} H_{14} O_3$, verwandelt, weshalb auch letzteres sich sogleich aus Salicin bildet, wenn man wässerige Säuren bei erhöhter Temperatur darauf wirken läßt. Das Saliretin ist eine weiße oder gelbliche Masse von harzigem Ansehen, unlöslich in Wasser und wässrigem Ammoniak, löslich in Alkohol, Aether, Kalilauge und concentrirter Essigsäure; in concentrirter Schwefelsäure löst es sich ebenso wie Salicin und Saligenin mit charakteristischer rother Färbung. Durch Einwirkung verdünnter Salpetersäure, überhaupt verschiedener oxydirender Agentien, wird Saligenin sowohl wie Saliretin in salicylige Säure umgewandelt, durch Schmelzen mit Alkalihydraten unter Wasserstoffentwickelung in Salicylsäure, Umwandlungen, die ganz an den Uebergang des Alkohols in Aldehyd und Essigsäure erinnern.

Der Cuminalkohol, $C_{10} H_{14} O$, entsteht in ähnlicher Weise wie der Benzylalkohol aus Bittermandelöl, aus dem im Römisch-Kümmelöl enthaltenen Cuminaldehyd; farblose, aromatisch riechende, brennend schmeckende Flüssigkeit, die bei 243° siedet, in Wasser unlöslich, mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniß mischbar ist; giebt mit alkoholischem Kali Cymol und Cuminsäure.

Ein anderer hierher gehörender Alkohol, der Cerylalkohol, $C_{18} H_{30} O$, findet sich als Essigsäureäther im Harze von Ficus rubiginosa, und zwar in dem in kaltem Alkohol unlöslichen Theile dieses Harzes, aus dem der Aether durch heißen Alkohol ausgezogen werden kann. Dieser Aether bildet farblose Tafeln, schmilzt bei 118—120° und giebt mit alkoholischer Kalilauge behandelt den Alkohol, der bei 90°

schmilzt, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether löslich ist, und sich nur theilweise unzersetzt verflüchtigt.

Aldehyde.

§. 196. Benzaldehyd, Bittermandelöl, $C_7 H_6 O$. Es bildet sich hauptsächlich aus dem in den bitteren Mandeln enthaltenen Amygdalin (s. Glycoside) durch Einwirkung verdünnter Säuren oder eines ebenfalls in den Mandeln enthaltenen eiweißartigen Körpers, des Emulsins, wobei sich das Amygdalin in Blausäure, Zucker und Bittermandelöl spaltet. Seine Darstellung beruht darauf, daß man amygdalinhaltige Pflanzentheile mit Wasser destillirt; gewöhnlich bedient man sich dazu der bitteren Mandeln, welche, wenn man sie mit Wasser zerquetscht, und den Brei nach einiger Zeit der Destillation unterwirft, blausäurehaltiges Bittermandelöl und ein aus einer wässerigen Lösung von Blausäure und Bittermandelöl bestehendes Destillat geben. Um das Destillat von Blausäure zu befreien, wird es mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium, mit welchem das Benzaldehyd ähnlich allen übrigen Aldehyden eine krystallinische Verbindung giebt, geschüttelt. Die so erhaltenen Krystalle werden durch Abpressen und Waschen mit Alkohol gereinigt und durch Destillation mit kohlensaurem Natrium zersetzt. Außerdem bildet sich das Bittermandelöl auf mannigfache Weise aus den verschiedensten Benzolderivaten: durch Oxydation des Benzylalkohols mit Salpetersäure, aus Benzylchlorid und Salpetersäure, bei Einwirkung von Benzoësäuredampf auf erhitzten Zinkstaub, durch Reduction von Benzoësäure mit Natriumamalgam ꝛc. — Das Bittermandelöl ist eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit von 1,043 spec. Gew., siedet bei 180°, löst sich in 30 Theilen Wasser, in jedem Verhältniß in Alkohol und Aether; es schmeckt brennend und riecht charakteristisch blausäureähnlich. Mit der Luft in Berührung verwandelt es sich allmälig durch Aufnahme von Sauerstoff in Benzoësäure. Werden die Dämpfe durch ein mit Bimsteinstücken gefülltes glühendes Rohr geleitet, so zerfällt es in Benzol und Kohlenoxyd. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge liefert es Benzalkohol und Benzoësäure. Kommt es mit schmelzendem Kalihydrat in Berührung, so bildet sich unter Wasserstoffentwickelung benzoësaures Kalium. Mit wässerigen Alkalien in Berührung verwandelt es sich, besonders das unreine blausäurehaltige, in das ihm polymere Benzoïn, $C_{14} H_{12} O_2$; dasselbe ist farblos, geruch- und geschmacklos, krystallisirt in Prismen, schmilzt bei 133—134° und verdampft bei höherer Temperatur unzersetzt. Das Benzoïn entsteht auch durch Einwirkung von Salpetersäure auf Hydrobenzoïn, $C_{14} H_{14} O_2$, erhalten durch Behandlung von Bittermandelöl mit Natriumamalgam. — Durch oxydirende Einwirkung wird dem Benzoïn Wasserstoff entzogen und Benzil (Bibenzoyl), $C_{14} H_{10} O_2$, daraus gebildet, aus welchem wiederum durch Substitution von Wasserstoff ꝛc. viele interessante Verbindungen hervorgehen. — Concentrirtes Ammoniak verwandelt Bittermandelöl in Hydrobenzamid,

$C_{21} H_{18} N_2$, farblose, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Krystalle, die beim Kochen mit Wasser wieder in Ammoniak und Bittermandelöl zerfallen; wässerige Alkalien verwandeln es in das isomere Amarin, farblose glänzende, in Wasser unlösliche Prismen; giftig. Bei der trocknen Destillation entsteht daraus das ebenfalls isomere Lophin.

§. 197. Salicylaldehyd, salicylige Säure, $C_7 H_6 O_2$, findet sich in allen Theilen der krautartigen Spiräen, in Crepis foetida und in den Larven von Chrysomela populi, entsteht außerdem bei der Oxydation von Salicin, Saligenin, Populin ꝛc., erscheint im Harn nach Genuß von Salicin. Zu seiner Darstellung wird Salicin mit Schwefelsäure und chromsaurem Kalium destillirt. Es ist ein farbloses Oel von stark aromatischem bittermandelölartigem Geruch und brennendem Geschmack; es erstarrt bei — 20° und siedet bei 196°; in Wasser schwer, sehr leicht in Alkohol und Aether löslich; brennt mit leuchtender, stark rußender Flamme. Seine wässerige Lösung wird durch Eisenoxydsalze selbst bei großer Verdünnung noch violett gefärbt. Mit Alkalien giebt es krystallisirende Verbindungen; das Kaliumsalz erzeugt in Silberlösung einen Silberspiegel.

Anisaldehyd, $C_8 H_8 O_2$, entsteht bei der Oxydation der ätherischen Oele von Anis, Fenchel, Sternanis ꝛc. durch verdünnte Salpetersäure oder Schwefelsäure und chromsaures Kalium; es bildet sich aus dem in diesen Oelen enthaltenen Anethol, $C_{10} H_{12} O$. Farbloses, gewürzhaft riechendes Oel von 1,12 spec. Gew., es siedet bei 248°. — In dem Oel des römischen Kümmels und der Cicuta virosa ist neben Cymol das Cuminaldehyd oder Cuminol, $C_{10} H_{12} O$, enthalten. Man erhält es, indem man das Oel mit saurem schwefligsaurem Natrium schüttelt und die erhaltenen Krystalle nach dem Reinigen mit kohlensaurem Natrium zersetzt. Angenehm riechendes, farbloses, bei 237° siedendes Oel.

Säuren.

Die Zahl der sich vom Benzol und seinen Derivaten ableitenden Säuren ist eine sehr große; es giebt ein- und mehrbasische, ein- und mehratomige. Die wichtigsten dieser Säuren sind folgende.

§. 198. Benzoësäure, $C_7 H_6 O_2$. Sie findet sich im Benzoëharze und vielen anderen ähnlich aromatisch riechenden Harzen oder Balsamen, besonders in dem Perubalsam, Tolubalsam, im Harze von Xanthorrhoea hastilis, ferner im Drachenblute, Storax, Guajacharze, in der Vanille, in den Samen von Evonymus europaeus, in Anthoxanthum odoratum, im Waldmeister (Asperula odorata); besonders bemerkenswerth ist auch ihr Vorkommen im Harn als Zersetzungsprodukt der Hippursäure. Ihre Entstehung aus Bittermandelöl durch Oxydation ist bereits erwähnt; ebenso läßt sie sich aus verschiedenen anderen Benzolverbindungen hervorbringen; desgleichen aus dem Zimmtöl und der Zimmtsäure; ferner aus Cumol, aus verschiedenen Eiweißstoffen; auch ist

sie unter den Produkten der trocknen Destillation der Chinasäure enthalten. Aus dem Benzol entsteht sie durch Oxydation mittelst Schwefelsäure und Braunstein. — Das gewöhnliche Material zur Darstellung der Benzoësäure ist Benzoëharz: dasselbe wird entweder in einem flachen eisernen Topfe (vgl. die Darstellung der Pyrogallussäure), welcher mit Filtrirpapier überspannt und mit einer Tüte von Packpapier überdeckt ist, erhitzt, bis die Benzoësäure durch das die brenzlichen Oele zurückhaltende Filtrirpapier in den Raum unter der Tüte sublimirt ist (die so gewonnene Säure enthält eine geringe Menge eines vanilleartig riechenden Stoffes beigemengt); oder die Darstellung geschieht auf nassem Wege, indem man das gestoßene Harz einige Mal mit Kalkmilch auskocht, die filtrirte Lösung des benzoësauren Calciums bis zu gehöriger Concentration abdampft und dann kochend mit Salzsäure übersättigt, aus welcher Lösung dann die Benzoësäure beim Erkalten sich abscheidet. — Seitdem man weiß, daß Hippursäure sich durch Kochen mit starken Säuren oder Alkalien in Benzoësäure und Glycocoll spalten läßt, ist sie ein beachtenswerthes Material zur Darstellung der Benzoësäure geworden. — Die Benzoësäure ist farblos, krystallisirt in glänzenden Nadeln und Blättchen (die Grundform der Krystalle ist ein gerades rhombisches Prisma), schmilzt bei 120,5°, verflüchtigt sich bei stärkerem Erwärmen, bis sie bei 250° siedet; ihre Dämpfe reizen stark die Schleimhäute; übrigens verflüchtigt sie sich schon mit Wasserdämpfen; zur Auflösung erfordert sie 200 Theile kalten Wassers, von kochendem Wasser nur 20 Theile, von siedendem absolutem Alkohol 1 Theil, von kaltem Alkohol 2, von Aether 25 Theile; aus ihrer Lösung in Schwefelsäure wird sie durch Wasser wieder gefällt; die wässerige Lösung schmeckt sauer. Ihre Salze, die meistens in Wasser löslich sind, geben mit Eisenchlorid einen röthlichen Niederschlag. Die Benzoësäure dient hauptsächlich als Arzneimittel. — Leitet man den Dampf der Benzoësäure durch ein mit Bimsteinstücken gefülltes glühendes Rohr oder über glühendes Eisen, so zerfällt sie in Benzol und Kohlensäure. Dieselbe Zersetzung erleidet sie durch Destillation mit Kalk, an welchen die entstehende Kohlensäure gebunden wird. — Durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Benzoësäure oder von Chlor auf Bittermandelöl entsteht das Benzoylchlorid, C_6H_5COCl, eine farblose, bei 199° siedende Flüssigkeit von äußerst reizendem Geruch, welche schon an feuchter Luft in Benzoësäure und Salzsäure zerfällt. — Benzoësäure-Anhydrid, $C_7H_5O_2O$, erhält man, wenn man trockenes benzoësaures Natrium und Chlorbenzoyl auf 130° erwärmt; es bilden sich dabei keine anderweitigen Produkte außer Chlornatrium, welches durch Wasser entfernt werden kann. Die Substanz bildet schiefe Prismen, schmilzt bei 33°, verflüchtigt sich bei höherer Temperatur (310°) unzersetzt, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich; die Auflösungen verhalten sich durchaus neutral; durch kochendes Wasser, noch rascher durch heiße Ammoniakflüssigkeit verwandelt es sich wieder in Benzoësäure. Mit Salzsäure giebt es Benzoësäure und Benzoylchlorid. — Von verdünnter Salpetersäure wird Benzoësäure selbst in der Wärme kaum afficirt; durch rauchende Salpetersäure wird sie in Metanitro-

benzoëſäure verwandelt; dieſe giebt, mit einem Gemiſch von Schwefelſäure und Salpeterſäure behandelt, Dinitrobenzoëſäure. Mit rauchender Schwefelſäure, noch beſſer mit Schwefelſäure-Anhydrid bildet ſie Sulfobenzoëſäure, $C_7 H_6 SO_5$, eine zweibaſiſche, kryſtalliniſche, ſehr zerfließliche Säure.

§. 199. Zu den mit der Benzoëſäure in nahem Zuſammenhange ſtehenden Verbindungen gehört die Hippurſäure (Benzoylglycocoll), $C_9 H_9 NO_3$, ſo benannt, weil ſie zuerſt im Pferdeharn entdeckt wurde. Sie iſt einer von den gewöhnlichen Beſtandtheilen des Harns aller Pflanzenfreſſer, und in geringer Menge faſt conſtant auch im menſchlichen Harn enthalten. An ihrer Bildung im thieriſchen Organismus ſcheinen immer zuvor ſchon vorhandene oder durch den Stoffumſatz im Thierkörper entſtehende Benzolverbindungen Antheil zu haben. Welche Futterbeſtandtheile der grasfreſſenden Thiere das Material zur Hippurſäurebildung liefern, hat bis jetzt nicht feſtgeſtellt werden können, wohl aber weiß man, daß der Harn nach Maßgabe der Menge von Benzoëſäure, welche dem Organismus durch die Nahrung zugeführt wird, reicher an Hippurſäure wird; früheren Unterſuchungen gegenüber, nach welchen die Leber als der Bildungsherd der Hippurſäure anzuſehen war, ſcheint es durch neuere Verſuche wahrſcheinlich gemacht zu ſein, daß ihre Bildung erſt in den Nieren erfolgt. Das conſtante und verhältnißmäßig reichliche Vorkommen der Hippurſäure im Harn pflanzenfreſſender Thiere und ihr Nichtvorhandenſein im Harn der Fleiſchfreſſer, desgleichen der Omnivoren nach dem ausſchließlichen Genuß animaliſcher Nahrung, und die nahe chemiſche Beziehung der Benzoëſäure zu den Benzolverbindungen läßt vermuthen, daß in dem Futter der Pflanzenfreſſer, alſo überhaupt in den Pflanzen, Benzolverbindungen allgemeiner verbreitet ſind, oder daß dieſelben bei der Aſſimilation der vegetabiliſchen Futterſtoffe vermöge der dem Aſſimilationsproceſſe im Körper der Pflanzenfreſſer zu Grunde liegenden chemiſchen Energie aus gewiſſen anderweitigen Beſtandtheilen des Futters ſich bilden. Man will bei einem und demſelben Thiere eine gewiſſe Abhängigkeit der Hippurſäure-Menge im Harn von den auf die Energie des Stoffumſatzes im Körper infuirenden Bedingungen, namentlich von der Muskelthätigkeit bemerkt und u. a. gefunden haben, daß bei Pferden nach angeſtrengter Arbeit die Hippurſäure reichlicher auftrat, als wenn ſie ruhig im Stall geſtanden hatten. Dieſen Beobachtungen entgegen hat Schulze die Hippurſäure im Harn bei Schafen, welche im Stalle gefüttert wurden, beträchtlich vermehrt gefunden gegen diejenigen, welche auf der Weide gingen, wobei es aber noch dahingeſtellt bleibt, ob dieſe Differenz von dem Gegenſatz der Ruhe zur Bewegung oder vielmehr von dem Unterſchiede des Futters, ob es nämlich trocknes Heu oder friſches Weidefutter war, abhing. Bei einem zum Zwecke eines beſonderen Verſuchs unbeweglich in einem Kaſten detinirten Hammel, welcher mit trocknem Wieſenheu gefüttert wurde und daneben verhältnißmäßig nur wenig Waſſer bekam, zeigte ſich die Menge der Hippurſäure ſo geſteigert, daß der unabgedampfte Harn nach Zuſatz von Salzſäure zu einem dicken Brei von Hippurſäurekryſtallen erſtarrte, welche die

übrige Harnflüssigkeit einschlossen. Angaben über den durchschnittlichen Gehalt des Harns verschiedener Thiere an Hippursäure sind daher sehr unzuverlässig. Bevor die Hippursäure durch Liebig entdeckt und als Bestandtheil des Kuh- und Pferdeharns nachgewiesen war, hielt man die Benzoësäure für einen constanten Bestandtheil des Harns dieser Thiere; es findet sich auch wirklich zuweilen statt der Hippursäure oder neben derselben Benzoësäure vor, ohne daß letztere bei den mit dem Harne vorgenommenen Proceduren erst durch Zersetzung aus Hippursäure entstand; wohl aber ist es nicht unwahrscheinlich, daß eine solche Zersetzung beim Verweilen des Harns in der Blase stattgefunden hatte, also doch ursprünglich nicht Benzoësäure, sondern Hippursäure von den Nieren secernirt war.

Die *Darstellung der Hippursäure* geschieht am besten so, daß man, wo verschiedene Kühe oder Pferde zur Hand sind, diejenigen aussucht, deren Harn sich relativ reich an Hippursäure erweist, indem aus demselben, ohne vorausgegangene Concentrirung durch Abdampfen, nach Uebersättigung mit Salzsäure Hippursäure sich abscheidet. Man erspart dadurch das so lästige Abdampfen und erhält reinere Krystalle, welche durch Umkrystallisiren aus heißem Wasser unter Benutzung von Thierkohle von dem adhärirenden Farbstoffe und sonstigen Verunreinigungen leicht befreit werden. Enthält der Harn so wenig Hippursäure, daß man ihn, um dieselbe durch Uebersättigung mit Salzsäure zu fällen, erst auf $^7/_8$ seines Volumens abdampfen muß, so erhält man ein Produkt, welches sich von den verunreinigenden Beimengungen schwer befreien läßt. Am besten reinigt man die Säure, indem man sie nach dem Abwaschen mit kaltem Wasser mit Chlorwasser digerirt und in der Siedehitze darin löst; nach dem Erkalten scheiden sich reine Krystalle ab. — Um kleine Mengen Hippursäure z. B. im menschlichen Harn nachzuweisen, wird derselbe im Wasserbade bis zu dünner Syrupsconsistenz abgedampft, mit Salzsäure vermischt, das Gemisch mit dem zehnfachen Volum Aether geschüttelt, von der klar abgegossenen ätherischen Lösung der Aether abdestillirt; aus dem Rückstande scheidet sich beim langsamen Verdampfen die Hippursäure in Krystallen ab, welche durch ihr charakteristisches Verhalten unter dem Mikroskope zu unterscheiden sind. Man kann auf diese Weise aus Harnmengen von kaum mehr als 1 Gramm, indem man sie in einem Uhrglase durch eine daruntergehaltene kleine Flamme und durch lebhaftes Darüberblasen beschleunigt verdampft, den Rückstand mit etwas Salzsäure in ein kleines Probirglas spült und dann wieder in der angegebenen Weise mit Aether behandelt, innerhalb einer Viertelstunde unzweideutige mikroskopische Hippursäurekrystalle erhalten. — Künstlich erhält man die Hippursäure durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Glycocoll-Zink (welches sich aus einer heißen Lösung von Zinkoxyd in Glycocollösung krystallinisch abscheidet) bei 120°, sowie durch Einwirkung von Benzamid auf Chloressigsäure.

Eigenschaften und Zersetzungsprodukte. Die Hippursäure krystallisirt leicht in manchmal bis zu zolllangen farblosen schmalen Säulen, schmilzt in gelinder Wärme und zersetzt sich gegen 250° in ver-

schiedene Produkte, unter denen Benzoësäure, Benzonitril und Blausäure. Zu ihrer Auflösung erfordert sie 600 Theile kaltes Wasser; aus Harn scheidet sie sich jedoch nur ab, wenn der Hippursäuregehalt desselben weit größer ist, als jenem Löslichkeitsverhältniß entspricht. In kochendem Wasser, desgleichen in Alkohol ist sie leicht, in Aether schwer löslich. Wenn der Harn sauer reagirt, so kann dies durch die Gegenwart freier Hippursäure bedingt sein. Sie ist eine schwache einbasische Säure; ihre meisten Salze sind in Wasser löslich. Beim Kochen mit starken Säuren und Alkalien zerfällt sie in Benzoësäure und Glycocoll; dieselbe Zersetzung erleidet sie auch durch Fermentationswirkung, wie sie u. a. beim Faulen des Harns stattfindet. Mit salpetriger Säure giebt sie Benzoylglycolsäure, $C_9 H_8 O_4$. — Hipparaffin, $C_8 H_7 NO$, nennt man die durch Schwerzersetzbarkeit und überhaupt ihr indifferentes Verhalten ausgezeichnete Verbindung, in welche sich die Hippursäure umwandelt, wenn dieselbe der Einwirkung eines Gemisches von Schwefelsäure und Bleisuperoxyd unterworfen wird. — Wegen der Leichtigkeit, womit aus der Hippursäure Benzoësäure gewonnen werden kann, hat man dieselbe mit Recht als Material zur Darstellung dieses Präparates empfohlen und vielfach angewandt.

§. 200. Salicylsäure, $C_7 H_6 O_3 = C_6 H_4 \begin{matrix} OH \\ CO.OH \end{matrix}$. Sie findet sich in den Blüthen der Spiraea ulmaria und als Methyläther in dem sogenannten Wintergrünöl (von Gaultheria procumbens) und in dem Oele der Monotropa hypopitys. Ihre Bildungsweise ist eine sehr mannigfache: durch Oxydation entsteht sie aus dem Saligenin und der salicyligen Säure, ferner bildet sie sich aus dem Salicin durch Schmelzen mit Kalihydrat. Früher wurde sie hauptsächlich aus dem Gaultheria-Oel gewonnen, jetzt stellt man sie fabrikmäßig dar durch Einwirkung von Kohlensäure auf Phenol bei Gegenwart von Natrium. Sie bildet farb- und geruchlose Prismen von süßlich saurem Geschmack, die sich wenig in kaltem, leicht in heißem Wasser, Alkohol und Aether lösen, bei 156° sieden und sich bei vorsichtigem Erhitzen auf 200° sublimiren lassen; schnell und stärker erhitzt zerfällt die Salicylsäure in Phenol und Kohlensäure. Von Chromsäure wird sie ganz zu Kohlensäure oxydirt. Ihre Lösung wird sowie die ihrer Salze von Eisenchlorid tief blauviolett gefärbt. Die Salicylsäure ist einbasisch und bildet beständige Salze; unter Umständen kann auch der Hydroxylwasserstoff durch ein Metall vertreten werden, die so entstandenen Verbindungen sind aber sehr unbeständig und werden schon durch Kohlensäure zersetzt. — Die Salicylsäure wirkt außerordentlich stark antiseptisch, und da sie nicht giftig ist, kann sie mit gutem Erfolge zur Conservirung von Nahrungsmitteln verwandt werden; auch in der Chirurgie findet sie vielfache Anwendung an Stelle der Carbolsäure, so daß sie in großen Mengen dargestellt wird. — Durch Behandeln von Salicylsäure, Indigo oder Salicin mit Salpetersäure bildet sich die Nitrosalicylsäure oder Anissäure, $C_7 H_5 (NO_2) O_3$, die sich beim Kochen in Pikrinsäure umwandelt, und durch reducirende Agentien in Amidosalicylsäure übergeführt wird. — Ihrer Constitution nach

ist die Salicylsäure anzusehen als Oxybenzoësäure, und zwar ist sie die Ortho-Verbindung; die Metaverbindung sowohl wie die Paraverbindung sind beide bekannt; letztere entsteht aus Anissäure, vielen Harzen und anderen Verbindungen beim Schmelzen mit Kalihydrat. Als die Aethyl-Amido-Verbindung der Paraoxybenzoësäure sieht man das Tyrosin, $C_9 H_{11} NO_3$, an, einen Körper, der sich in einzelnen thierischen Geweben, besonders in der Leber und der Bauchspeicheldrüse findet und sich neben Leucin bei der Fäulniß vieler eiweißartiger Substanzen, Harn, Wolle ꝛc. bildet, daher auch im faulenden Käse vorkommt, welchem Vorkommen es seinen Namen verdankt. Auch beim Behandeln der genannten Stoffe mit verdünnten Säuren entsteht es, und darauf gründet sich seine Darstellung: Man kocht Hornspäne 16 Stunden lang mit mäßig verdünnter Schwefelsäure, neutralisirt mit Kalkmilch, verdampft auf die Hälfte, säuert mit Schwefelsäure an und versetzt mit Bleiweiß. Die erhaltene Lösung wird zur Entfernung des Bleis mit Schwefelwasserstoff behandelt, und zur Krystallisation abgedampft. Wenn es in faulenden Körpern vorkommt, ist es häufig sofort an den körnigen Concretionen zu erkennen, welche es bildet, und welche sich unter dem Mikroskope aus concentrisch gruppirten, in Aether unlöslichen Nadeln bestehend erweisen. Aus der heißen wässerigen Lösung scheidet es sich in perlmutter- oder seideglänzenden Nadeln ab, welche in Alkohol und Aether unlöslich, in kaltem Wasser schwer löslich, in Alkalien und stärkeren Säuren leicht löslich sind. Beim Erhitzen zersetzt es sich und riecht nach angebranntem Horn; dabei wird besonders Phenol gebildet. Bei Einwirkung von Salpetersäure giebt es Nitrotyrosin, neben dem noch ein rother Farbstoff, Erythrosin, entsteht. Seine Lösung färbt sich beim Erwärmen mit salpetersaurem Quecksilberoxydul roth und giebt einen rothbraunen Niederschlag, ein Verhalten, welches man zur Erkennung von Tyrosin benutzt.

§. 201. Wird eine mit Salzsäure versetzte wässerige Lösung von blausäurehaltigem Bittermandelöl längere Zeit (30—36 Stunden) am aufwärts gerichteten Kühler auf 90° erhitzt, so entsteht neben Salmiak die Mandelsäure, $C_8 H_8 O_3$, welche man vom Salmiak trennt, indem man den zur Trockne verdampften Rückstand mit Aether auszieht; sie krystallisirt in Tafeln oder Prismen und ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich; schmeckt und reagirt stark sauer. Mit Salpetersäure giebt sie Benzoësäure und Kohlensäure; im Harn erscheint sie als Hippursäure wieder.

Die Phloretinsäure, $C_9 H_{10} O_3$, entsteht neben Phloroglucin bei der Behandlung des Phloretins mit Kalilauge; sie krystallisirt in langen farblosen Prismen, ist von herbsäuerlichem Geschmack, schmilzt bei 128—130°; sie liefert neutrale leicht krystallisirbare Salze; das Ammoniumsalz färbt sich an der Luft roth; durch Chlorkalk wird die Phloretinsäure rothblau, durch Eisenchlorid grün gefärbt. — Isomer mit der Phloretinsäure ist die im Steinklee (Melilotus officinalis) theils frei, theils an Cumarin gebunden vorkommende Melilotsäure. Dargestellt wird sie entweder aus dem Steinklee oder durch Behandlung von Cumarin mit Natriumamalgam. Sie bildet große farblose Nadeln, riecht

aromatisch, schmeckt adstringirend sauer, ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schmilzt bei 82°, und bildet leicht krystallisirbare Salze. Beim Erhitzen zerfällt sie in Wasser und ihr Anhydrid.

Von Säuren mit der Zusammensetzung $C_7 H_6 O_4$ sind zwei bekannt, die Oxysalicylsäure und die Protocatechusäure; die letztere entsteht neben anderen Verbindungen beim Schmelzen vieler Harze mit Kalihydrat; sie schmilzt bei 199° und zerfällt bei höherer Temperatur in Kohlensäure und Brenzcatechin. Eisenchlorid färbt ihre Lösung dunkel blaugrün, bei Gegenwart von wenig Soda prächtig blau; ihre Salze geben mit Eisenoxydulsalzen violette Färbung.

Orsellinsäure, $C_8 H_8 O_4$, entsteht aus dem Erythrin beim Kochen mit Barytwasser: farblose, sauer und bitter schmeckende Prismen, löslich in Wasser und Alkohol; schmilzt bei 176° unter Zersetzung in Kohlensäure und Orcin. Ihre Lösung wird durch Chlorkalk vorübergehend tiefviolett, durch Eisenchlorid purpurviolett gefärbt. Das Erythrin, $C_{20} H_{22} O_{10}$, Zweifach-Orsellinsäure-Erythritäther, ist besonders in der zur Orseillefabrikation benutzten Roccella fuciformis, vielleicht auch in einigen anderen Flechtenarten enthalten; es wird durch kalte Kalkmilch aus den Flechten ausgezogen, die Lösung wird mit Kohlensäure zersetzt, und aus dem Niederschlage das Erythrin mit Alkohol ausgezogen. Farb-, geruch- und geschmacklose Nadeln mit $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser, ist in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich, schmilzt bei 137° und giebt beim Erhitzen u. a. Orcin, wird mit Alkalien an der Luft dunkelroth. Bei längerem Kochen mit Wasser geht es in Pikroerythrin, $C_{12} H_{16} O_7$, über, eine farblose, bitter schmeckende, in Wasser und Alkohol lösliche Verbindung; bei fortgesetztem Erhitzen zerfällt es endlich in Kohlensäure, Orcin und Erythrit.

Die Lecanorsäure, $C_{16} H_{14} O_7 + H_2 O$, findet sich in verschiedenen Farbeflechten, besonders Roccella tinctoria, Lecanora- und Variolaria-Arten, und kann aus diesen mit Aether oder Kalkmilch ausgezogen und durch Salzsäure gefällt werden. Farb-, geruch- und geschmacklose Nadeln, in Wasser fast unlöslich, reagirt sauer; giebt beim Kochen mit Wasser Orsellinsäure, später Orcin und Kohlensäure; Salpetersäure verwandelt sie in Oxalsäure; wird mit Eisenchlorid dunkelpurpurroth, mit Chlorkalk unbeständig tiefroth.

Säuren von der Zusammensetzung $C_9 H_{10} O_4$ sind:

Die Veratrumsäure, die sich im Sabadillsamen findet. Wird erhalten, indem man das aus den gepulverten Samen durch Auskochen mit Alkohol und etwas Schwefelsäure erhaltene Calciumsalz mit Salzsäure zersetzt; farblose Prismen, in kaltem Wasser schwer, in heißem und in Alkohol leicht löslich.

Everninsäure bildet sich neben Orsellinsäure aus der Evernsäure, $C_{17} H_{16} O_7$, welche in einer Flechte, Evernia Prunastri, vorkommt, durch Kochen mit Alkalien oder Barytwasser. — Aus dem Umbelliferon entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam die Umbellsäure, aus der Kaffeesäure auf ähnliche Weise die Hydrokaffeesäure. Beide Säuren reduciren Silber- und Kupferlösungen.

§. 202. Die Gallusſäure, $C_7 H_6 O_5$, wurde 1785 von Scheele entdeckt. In den Galläpfeln iſt nur eine geringe Spur enthalten; ſie kommt aber fertig gebildet in vielen Pflanzen vor, und zwar meiſtens neben einer andern, dieſer Pflanze eigenthümlichen Gerbſäure. Man hat ſie u. a. gefunden im Sumach, d. i. den jüngeren Zweigen von Rhus coriaria, in den Knoppern oder den Fruchtkelchen von Quercus Aegylops, im Divi-Divi, d. i. den Hülſen von Caesalpina coriaria, in den Blumen von Arnica montana, in vielen Wurzeln und Rinden. Kommt ſie neben Gerbſäure vor, ſo kann man ſie am beſten dadurch nachweiſen, daß man die Gerbſäure zuerſt durch Leimauflöſung aus dem Pflanzenextract fällt, die filtrirte Flüſſigkeit verdampft, den Rückſtand mit Alkohol auszieht und den nach dem Verdampfen des Alkohols bleibenden Rückſtand mit Aether behandelt, welcher die Gallusſäure auflöſt; durch Verdampfen des Aethers erhält man ſie in Kryſtallen.

Die Darſtellung der Gallusſäure geſchieht am beſten aus der Gerbſäure der Galläpfel: das Pulver der letzteren wird mit etwas Waſſer zu einem Brei angerührt, dieſer, indem man das verdunſtende Waſſer immer wieder erſetzt, einen Monat lang bei 20—25° der Luft ausgeſetzt, und die geſchimmelte Maſſe dann mit kochendem Waſſer ausgezogen; aus der Auflöſung ſcheiden ſich beim Erkalten unreine Gallusſäure-Kryſtalle ab. Dieſelben werden mit 8 Theilen kochendem Waſſer wieder gelöſt, die Auflöſung durch Thierkohle gereinigt; man erhält alsdann beim Erkalten etwa $^1/_5$ des Gewichts der angewandten Galläpfel kryſtalliſirte Gallusſäure. — Will man ſtatt dieſes wohlfeilen, aber zeitraubenden Verfahrens reine Gerbſäure in Gallusſäure umwandeln, ſo wird 1 Theil von jener mit 10 Theilen eines Gemiſches von 1 Theil Schwefelſäure oder concentrirter Salzſäure und 5 Theilen Waſſer einige Zeit gekocht: aus der heißen Auflöſung ſcheidet ſich die Gallusſäure ab, deren Menge über $^4/_5$ der angewandten Gerbſäure beträgt.

Die Gallusſäure kryſtalliſirt in zarten farbloſen ſeideglänzenden Nadeln, oder auch, bei langſamerem Ausſcheiden aus der wäſſerigen Löſung, in zuſammenhängenden Säulen. Die Kryſtalle ſind geruchlos, enthalten ein Molekül Kryſtallwaſſer und verändern ſich nicht in trockner Luft. Sie löſt ſich in 100 Theilen kaltem und 3 Theilen kochendem Waſſer; daher ſcheidet ſich aus einer heiß geſättigten Löſung der größte Theil der Säure, jedoch nur ziemlich langſam, beim Erkalten wieder ab. Die wäſſerige Löſung reagirt ſauer und hat einen ſäuerlichen ſchwach zuſammenziehenden Geſchmack; ſie fällt weder Pflanzenbaſen noch Leimauflöſung, erhält aber die Eigenſchaft Leim zu fällen durch Gegenwart von Pflanzenſchleim. Ob die Auflöſung der Gallusſäure bei Gegenwart von Schleimgummi auch fähig iſt, die thieriſche Haut in Leder zu verwandeln, bedarf noch näherer Prüfung; für ſich allein wirkt ſie auf die thieriſche Haut nicht, und es wird daher eine Gerbſäurelöſung um ſo unwirkſamer für den Zweck des Gerbens, je mehr die darin enthaltene Gerbſäure ſich in Gallusſäure umwandelt. Da dieſe Umwandlung auch ſchon vor ſich geht, wenn die gerbſtoffhaltigen Materialien im feuchten Zuſtande ſich ſelbſt überlaſſen ſind, ſo muß, ſofern ſie zur Gerberei be-

nutzt werden sollen, für ihre trockne Gewinnung und Aufbewahrung gesorgt werden. In Alkohol ist die Gallussäure ziemlich leicht, in Aether viel weniger löslich. — Die Gallussäure ist eine einbasische, vieratomige Säure, und bildet vier Reihen von Salzen, welche trocken und in saurer Lösung sehr beständig sind, in alkalischer Lösung aber schnell Sauerstoff anziehen und sich braun färben. Gegen Eisensalze verhält sich die Gallussäure ähnlich der Gerbsäure: gießt man Gallusgerbsäurelösung zu einem Eisenoxydulsalz, welches ganz frei von Eisenoxyd ist, so bleibt die Auflösung farblos, färbt sich aber in Berührung mit der Luft durch höhere Oxydation des Eisenoxyduls erst violett, dann röthlich, dann dunkelblau, bis sich zuletzt ein schwarzer Niederschlag bildet, welcher aus einer Verbindung von Gallussäure mit Eisenoxyd-Oxydul besteht. Dieselbe Verbindung entsteht durch Vermischen eines Eisenoxydsalzes mit Gallussäure, indem ein Theil des Eisenoxydes durch Gallussäure reducirt wird. Durch Kochen des Gemisches setzt sich bei Gegenwart von überschüssiger Gallussäure die Reduction fort, bis alles Eisenoxyd in Eisenoxydul verwandelt, und dadurch der schwarze Niederschlag wieder aufgelöst und die Flüssigkeit entfärbt ist. Bei der Benutzung der Gallussäure oder einer gallussäurehaltigen Gerbstofflösung, um damit kleine Mengen von Eisen in einer Flüssigkeit, etwa in einem Wasser, zu entdecken, muß man sich sehr vor der Täuschung hüten, welche durch das gleich zu erwähnende eigenthümliche Verhalten des kohlensauren Calciums bewirkt werden kann. — Aus Gold- und Silbersalzen werden die Metalle durch Gallussäurelösung reducirt, ein Verhalten, welches in der Photographie benutzt wird.

Erwärmt man ein Gemisch von 1 Theil Gallussäure mit 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure allmälig bis gegen 140°, und tröpfelt dasselbe, nachdem es wieder erkaltet ist, in kaltes Wasser, so schlägt sich ein rothbrauner körnig krystallinischer Körper, gemengt mit einem flockigen unkrystallinischen, nieder. Die Menge des ersteren beträgt, nachdem er durch Schlämmen von dem flockigen getrennt und mit kaltem Wasser ausgewaschen ist, über die Hälfte vom Gewichte der angewandten Gallussäure. Er unterscheidet sich in der Zusammensetzung von der Gallussäure durch 1 Molekül Wasser, welches er weniger enthält; seine Formel ist also $C_7 H_4 O_4 + H_2 O$. Er besitzt schwach saure Eigenschaften, und heißt darum und wegen seiner rothbraunen bis zinnoberrothen Farbe Rothgallussäure oder Rufigallussäure. Im reinen Zustande bildet diese kleine glänzende Krystalle, die bei 120° ihr Krystallwasser verlieren, und bei höherer Temperatur in zinnoberrothen Prismen sublimiren. In kaltem Wasser ist diese Säure unlöslich, in heißem Wasser, in Alkohol und Aether schwer löslich. Sie wird in der Färberei angewandt, da sie mit Thonerdesalzen gebeizte Zeuge schön roth färbt. — Salpetersäure wirkt auf die Gallussäure rasch zerstörend, indem sie dieselbe erst mit bräunlicher Farbe löst und dann in Oxalsäure verwandelt. — Ein Gemisch von Gallussäure mit einer überschüssigen Lösung von kohlensaurem Calcium in kohlensäurehaltigem Wasser färbt sich an der Luft nach einiger Zeit tief blau. Wird die Flüssigkeit erhitzt, so er-

scheint sie anfangs, während sich kohlensaures Calcium niederschlägt, farblos, alsbald aber wird sie blau, und durch Zusatz von Alkohol entsteht ein schwarzblauer flockiger Niederschlag.

§. 203. Die **Chinasäure**, $C_7 H_{12} O_6$, ist ein Bestandtheil der Chinarinden, in welchen sie theils an die Chinaalkaloïde, theils an Kalk gebunden vorkommt; außerdem findet sie sich in den Kaffeebohnen, im Heidelbeerkraute, in Galium mollugo und wahrscheinlich in vielen anderen Pflanzen. Zu ihrer Darstellung wird der saure Auszug der Chinarinden zur Abscheidung der Alkaloïde mit Kalkmilch versetzt und filtrirt. Beim Verdunsten der Lösung scheidet sich das chinasaure Calcium ab, welches durch Schwefelsäure oder Oxalsäure zersetzt wird. Die Chinasäure krystallisirt in farblosen Säulen, schmilzt bei 162°, löst sich leicht in Wasser; die Auflösung schmeckt und reagirt stark sauer. Wird sie über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so liefert sie Hydrochinon, Brenzcatechin, Benzoësäure, Phenol ꝛc. Ihre Salze geben beim Erhitzen, die Säure selbst bei Behandlung mit Braunstein und Schwefelsäure Chinon, Kohlensäure und Ameisensäure. Im thierischen Körper findet sie sich nach dem Genusse im Harn als Hippursäure wieder. — Die Salze dieser einbasischen Säure sind alle in Wasser löslich.

§. 204. Unter den zweibasischen Säuren dieser Gruppe ist besonders die **Phtalsäure**, $C_8 H_6 O_4$, hervorzuheben. Dieselbe entsteht bei Oxydation des Naphtalins, Alizarins, Purpurins und verschiedener Derivate derselben mittelst Salpetersäure, auch beim Behandeln von Benzol und Benzoësäure mit Braunstein und Schwefelsäure. Sie bildet weiße Blättchen oder Tafeln, ist in kaltem Wasser schwer, in heißem, in Alkohol und Aether leicht löslich; schmilzt bei 182° und zerfällt bei stärkerem Erhitzen in Wasser und **Phtalsäureanhydrid**, $C_8 H_4 O_3$, lange seideglänzende Nadeln, die bei 128° schmelzen und mit Wasser wieder die Säure geben. Beim Erhitzen mit Kalk giebt die Phtalsäure Benzoësäure und Kohlensäure, bei stärkerem Erhitzen Benzol und Kohlensäure. Die Phtalsäure sowohl wie ihr Anhydrid geben mit den Phenolen zwei Reihen von Verbindungen, von denen die einen mit intensiver Farbe sich in Kali lösen und **Phtaleïne** genannt werden; aus diesen gehen durch Reduction farblose indifferente **Phtaline** hervor. So giebt das Anhydrid mit Pyrogallussäure **Galleïn**, braunrothe, blau durchscheinende Krystalle, die in Alkalien mit rother Farbe löslich sind und gebeizte Zeuge ähnlich wie Rothholz färben. **Fluoresceïn**, $C_{20} H_{12} O_5$, bildet sich beim Erhitzen von Resorcin mit Phtalsäureanhydrid; kleine dunkelbraune Krystalle, aus deren alkalischer Lösung durch Säuren ein ziegelrothes Pulver, $C_{20} H_{14} O_6$, gefällt wird, welches mit Ammoniak eine rothe, auch bei sehr starker Verdünnung noch prachtvoll fluorescirende Lösung giebt. Es ist sehr wahrscheinlich, daß zu diesen Farbstoffen die Pigmente der Farbehölzer in naher Beziehung stehen. — Isomer der Phtalsäure ist die **Terephtalsäure**, entstanden durch Oxydation von Cymol, Cuminol, Cuminsäure, Terpentinöl ꝛc. durch Schwefelsäure und saures chromsaures Kalium. — Beim längeren Kochen von Mesitylen mit verdünnter Salpetersäure, und ebenso beim Kochen von Brenztrauben-

säure mit Barythydrat entsteht die Uvitinsäure, $C_9 H_8 O_4$, feine, bei 287° schmelzende, in kaltem Wasser schwer, in heißem, in Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln, die bei der Oxydation durch Schwefelsäure und chromsaures Kalium Trimesinsäure, $C_9 H_6 O_6$, eine dreibasische Säure, geben.

§. 205. Die Mellithsäure, Honigsteinsäure, $C_{12} H_6 O_{12}$, eine wahrscheinlich durch langsame Verwesung organischer Reste entstehende Verbindung, kommt, an Thonerde gebunden, als ein seltenes Mineral, Honigstein, in Braunkohlenlagern vor. Der Honigstein hat seinen Namen von der honiggelben Farbe seiner Krystalle. Wird das Pulver derselben mit einer wässerigen Lösung von kohlensaurem Ammonium gekocht, so scheidet sich, unter Entweichung von Kohlensäure, Thonerde aus und mellithsaures Ammonium bleibt gelöst. Dieses Salz scheidet sich aus der abgedampften Lösung in schönen großen Krystallen ab. Durch Kochen mit überschüssigem Barytwasser oder durch Fällung mit essigsaurem Baryum erhält man hieraus das unlösliche mellithsaure Baryum, aus welchem durch Digestion mit etwas überschüssiger Schwefelsäure die Mellithsäure frei gemacht wird. Die filtrirte und abgedampfte Lösung liefert Krystalle, welche durch Umkrystallisiren von der adhärirenden Schwefelsäure befreit werden. — Von besonderem Interesse ist die von Schulze gelehrte künstliche Darstellung der Mellithsäure geworden, die er zuerst durch Oxydation von Kohlenstoff (Graphit, Steinkohle ꝛc.) mittelst übermangansauren Kaliums in alkalischer Lösung bewirkte. Später habe ich durch monatelang fortgesetztes Kochen von Holzkohle mit Salpetersäure ebenfalls Mellithsäure erhalten. Nach meinen Untersuchungen erhält man die Mellithsäure schnell und rein durch Behandlung von Graphit mit chlorsaurem Kalium und rauchender Salpetersäure, indem man dasselbe Verfahren beobachtet, wie es zur Darstellung der sogenannten Graphitsäure vorgeschlagen ist; bei länger fortgesetzter Einwirkung des Oxydationsgemisches wird allmälig auch die gebildete Graphitsäure in Mellithsäure übergeführt. — Die Mellithsäure bildet farblose, seidenglänzende Nadeln, die leicht in Wasser und Alkohol löslich sind; die Auflösung reagirt und schmeckt stark sauer. Starke, sehr beständige, sechsbasische Säure. Beim Erhitzen giebt sie Kohlensäure, Wasser und Pyromellithsäureanhydrid, $C_{10} H_2 O_6$; mit Kalk erhitzt zerfällt sie in Kohlensäure und Benzol. — Von besonderem Interesse sind die Produkte der durch Hitze bewirkten Zersetzung des mellithsauren Ammoniums. Einige Stunden der Temperatur von 160° ausgesetzt, verwandelt sich dieses Salz, $C_{12} O_{12} (NH_4)^6 + 9 H_2 O$, indem viel Ammoniak und Wasser entweicht, in ein blaßgelbes pulveriges Gemenge von Paramid und euchronsaurem Ammonium. Wird die Temperatur über 160° gesteigert, so mengt sich dem Paramid ein bitterer Körper bei. In noch höherer Temperatur bilden sich die Produkte der weiter fortgesetzten Zersetzung des Paramids und der Euchronsäure.

Das Paramid oder Mellimid, $C_{12} H_3 N_3 O_6$, kann von dem zugleich entstehenden euchronsauren Ammonium durch kaltes Wasser getrennt werden, in welchem es unlöslich ist. Es ist eine weiße, beim

Trocknen hart zusammenbackende, geruch- und geschmacklose, weder in Wasser noch in Alkohol lösliche Masse, welche in ammoniakhaltiger Luft gelblich wird und beim Befeuchten mit Wasser den charakteristischen Geruch des Thones entwickelt, welchem es auch in seinem äußeren mechanischen Verhalten, besonders in der Elasticität, gleicht. Unter dem Einflusse von heißem Wasser (bei 200°) verwandelt es sich in saures mellithsaures Ammonium. Aus der Auflösung in heißer Schwefelsäure wird das Paramid durch Wasser wieder unverändert niedergeschlagen. — Die Euchronsäure, $C_{12} H_4 N_2 O_8$, die von dem Paramid abfiltrirte wässerige Flüssigkeit liefert beim Abdampfen Krystalle von euchronsaurem Ammonium, woraus durch Uebersättigung mit Salzsäure aus der heißen Auflösung die Säure gefällt wird. Sie ist farblos, schmeckt und reagirt sauer, ist in heißem Wasser ziemlich leicht, in kaltem sehr wenig löslich. Durch reducirende Mittel, besonders Wasserstoff im Entstehungszustande, wird aus der Euchronsäure eine in Wasser unlösliche, aber in Alkali mit Purpurfarbe lösliche Verbindung, das Euchron, abgeschieden, welches sich an der Luft durch Oxydation rasch wieder in Euchronsäure verwandelt. Mit Wasser auf 200° erhitzt giebt es saures mellithsaures Ammonium.

Zweite Gruppe.

§. 206. Styrol, $C_8 H_8$. Dasselbe findet sich im flüssigen Storax (der ausgepreßte Saft von Liquidambar orientale), bildet sich bei der Destillation von Zimmtsäure mit Aetzbaryt, bei der trocknen Destillation von Drachenblut ꝛc., ist u. a. auch im Steinkohlentheer enthalten. Man stellt es aus dem Storax dar, indem man diesen mit Soda und Wasser der Destillation unterwirft. Es ist eine farblose, leicht bewegliche, aromatisch riechende, brennende Flüssigkeit von 0,924 spec. Gew., wenig löslich in Wasser, in Alkohol und Aether nach jedem Verhältniß. Es siedet bei 146° und erstarrt noch nicht bei — 20°. Beim Aufbewahren geht es langsam, beim Erhitzen auf 200° schneller in das polymere Metastyrol über, eine geruch- und geschmacklose, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Masse, die bei hoher Temperatur wieder in Styrol übergeht. Oxydirende Mittel verwandeln das Styrol in Benzoësäure.

§. 207. Zimmtalkohol, Cinnamylalkohol, $C_9 H_{10} O$, entsteht bei der Destillation von Styracin (s. unten) mit Kalilauge; bildet farblose, glänzende, angenehm riechende Nadeln, schmilzt bei 33°, siedet bei 250°. Mit Platinschwarz an der Luft in Berührung bildet er Zimmtaldehyd, mit Salpetersäure giebt er Zimmtsäure und Bittermandelöl, bei rascher Oxydation Bittermandelöl und Benzoësäure. — Das Zimmtaldehyd, $C_9 H_8 O$, bildet den Hauptbestandtheil des Zimmtöles und des Cassiaöles, bildet sich aus dem Zimmtalkohol wie

angegeben, entsteht ferner bei trockner Destillation von zimmtsaurem und ameisensaurem Calcium, sowie durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf ein Gemenge von Bittermandelöl und Acetaldehyd. Man erhält es aus dem Zimmtöl, indem man dieses mit schwefligsaurem Kalium schüttelt, und das so erhaltene Salz durch Schwefelsäure zersetzt. Es ist ein farbloses, angenehm riechendes Oel, schwerer als Wasser, mit dem es sich nicht mischt. An der Luft geht es in Zimmtsäure über, durch Oxydationsmittel wird es in Bittermandelöl und Benzoësäure übergeführt.

Die schon erwähnte Zimmtsäure, $C_9 H_8 O_2$, kommt theils frei, theils als zusammengesetzter Aether in einigen Sorten Benzoëharz, im Perubalsam, Tolubalsam, im flüssigen Storax vor, findet sich auch in Folge von Oxydation im alten Zimmtöl. Zu ihrer Darstellung kocht man Storax mit Natronlauge, trennt die erhaltene Lösung von dem Harz und fällt mit Salzsäure aus. Die Zimmtsäure bildet, je nachdem sie aus heißem Wasser oder aus Alkohol krystallisirt ist, feine Krystallnadeln oder große, leicht spaltbare Prismen von gewürzhaftem Geschmacke; schmilzt bei 133°, sie läßt sich unzersetzt sublimiren. Die Salze dieser einbasischen Säure werden durch Eisenchlorid gelb gefällt. Oxydationsmittel verwandeln sie in Bittermandelöl und Benzoësäure. — Von ihrem Aether ist zu nennen der Zimmtsäure-Zimmtäther (Styracin), $C_9 H_7 O_2 . C_9 H_9$, der sich im flüssigen Storax findet, und zurückbleibt, wenn dieser mit verdünnter Natronlauge behandelt wird. — Der Zimmtsäure isomer sind die Atropasäure und die Isatropasäure, welche beide u. a. bei der Zersetzung des Atropins entstehen.

§. 207. Das Cumarin, $C_9 H_6 O_2$, bedingt das Arom der Tonkabohne, des Waldmeisters (Asperula odorata), des Anthoxanthum odoratum, Angraecum fragrans, Melilotus officinalis, und scheint überhaupt in den Pflanzen sehr verbreitet zu sein. Am leichtesten läßt es sich aus den Tonkabohnen (den Samen von der in den Wäldern Guiana's wachsenden Dipterix odorata oder Coumarouna odorata) gewinnen: man zerkleinert sie, extrahirt sie mit Alkohol von 0,83° spec. Gew.; aus dem bis zu geringem Volumen eingedampften Alkoholextracte scheidet sich das Cumarin krystallinisch ab, und wird durch Behandeln mit Thierkohle und Umkrystallisiren aus weingeistiger Lösung gereinigt. Es bildet farblose blätterige und vierseitig prismatische Krystalle, riecht und schmeckt aromatisch, ist in kaltem Wasser nicht, in heißem ziemlich löslich, in Alkohol und Aether leicht löslich, schmilzt bei 67° und siedet unzersetzt bei 291°. — Durch Kochen mit starker Kalilauge wird es unter Aufnahme von Wasser in Cumarsäure, $C_9 H_8 O_3$, verwandelt, die sich auch im Steinklee und den Fahamblättern findet. Farb- und geruchlose Nadeln von bitterem Geschmack, die beim Schmelzen mit Kalihydrat unter Wasserstoffentwickelung salicylsaures und essigsaures Kalium geben. — Die isomere Paracumarsäure entsteht aus der Aloë beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure; aus der filtrirten Lösung wird sie durch Schütteln mit Aether ausgezogen. Liefert beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure Pikrinsäure.

Die Kaffeesäure, $C_9 H_8 O_4$, entsteht aus der Kaffeegerbsäure

(s. später) beim Kochen mit Alkalien, und wird aus der Lösung durch Schwefelsäure abgeschieden. Sie bildet gelbliche glänzende Prismen. In wässeriger Lösung reducirt sie Silber, durch Eisenchlorid wird sie grasgrün gefärbt, nachfolgender Zusatz von Soda färbt sie dunkelroth. Liefert bei der trockenen Destillation Brenzcatechin.

§. 208. Einige Verbindungen, die uns theils ihres Vorkommens in den Pflanzen wegen, theils wegen ihrer nahen Beziehungen zu derartigen Stoffen interessiren, und deren chemische Stellung noch zweifelhaft ist, mögen noch kurz erwähnt werden.

Anethol oder Aniscampher, $C_{10}H_{12}O$, findet sich in den Oelen des Anis, Sternanis, Fenchels und Estragon (Artemisia Dracunculus), und scheidet sich beim Erkalten aus diesen Oelen ab; durch Auspressen und Umkrystallisiren aus Alkohol wird es rein erhalten. Farblose, perlmutterglänzende Blättchen von 1,06 spec. Gew.; schmilzt bei 21°, siedet bei 232°, wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Oxydirende Mittel führen es in Anisaldehyd und Anissäure über. Im Estragonöl findet sich eine isomere flüssige Verbindung.

Eugenol, Nelkensäure, $C_{10}H_{12}O_2$, ist im Nelkenöl, Piment, den Blättern des Zimmtstrauches, der Rinde von Canella alba und in den Lorbeeren enthalten; zu seiner Darstellung behandelt man die Oele mit Kalilauge, filtrirt, und zersetzt die Lösung durch Kohlensäure. Farbloses Oel von angenehmem Nelkengeruch, wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Essigsäure löslich; siedet bei 253°. Mit Natrium und Kohlensäure giebt es Eugetinsäure, $C_{11}H_{12}O_4$, farblose, bei 124° schmelzende Prismen, die bei stärkerem Erhitzen in Eugenol und Kohlensäure zerfallen. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung tief blau.

In der Asa foetida findet sich die Ferulasäure, $C_{10}H_{10}O_4$; sie wird aus der alkoholischen Lösung derselben durch Bleizucker gefällt; der Bleiniederschlag wird nach dem Auswaschen mit Alkohol durch Schwefelsäure zersetzt. Geschmacklose Nadeln, die in kaltem Wasser fast gar nicht, in heißem und Alkohol leicht löslich sind; schmilzt bei 153 bis 154°. Schmelzendes Kalihydrat spaltet sie in Protocatechusäure und Essigsäure.

Aus dem Narcotin, einem im Opium enthaltenen Alkaloïde (s. diese), werden durch Oxydation mit Salpetersäure oder mit Schwefelsäure und Braunstein die Hemipinsäure, $C_{10}H_{10}O_6$, und die Opiansäure, $C_{10}H_{10}O_5$, erhalten. Beim Erhitzen mit Wasser auf 100° liefert das Narcotin Meconin, $C_{10}H_{10}O_4$, welches auch durch Behandeln der Opiansäure mit Kalilauge erhalten werden kann. — Das in den Pfefferarten enthaltene Piperin liefert beim Kochen mit alkoholischem Kali die Piperinsäure, $C_{12}H_{10}O_4$, in Wasser unlösliche Nadeln, die bei 216 bis 217° schmelzen und beim Schmelzen mit Kalihydrat Protocatechusäure, Essigsäure und Oxalsäure liefern.

In nahem Zusammenhange zu verschiedenen dieser Körper steht das Vanillin, Vanillinsäure, $C_8H_8O_3$. Dasselbe findet sich in den Vanilleschoten und bildet oft lange nadelförmige Krystalle auf denselben. Künstlich wird es aus dem Coniferin durch Oxydation mit chromsaurem

Kalium und Schwefelsäure erhalten. Es bildet farblose Prismen, die stark nach Vanille riechen, ist leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol und Aether, schmilzt bei 80—81°, sublimirt unzersetzt; mit schmelzendem Kalihydrat giebt es Protocatechusäure. Es wird seit einiger Zeit fabrikmäßig dargestellt und statt der Vanille angewandt.

Dritte Gruppe (Indigogruppe).

§. 209. Der Indigo. Dieses bekannte werthvolle Färbematerial ist zwar eine uns von verschiedenen tropischen und subtropischen Ländern zugeführte Handelswaare, es enthalten aber einzelne in Deutschland theils cultivirte theils culturfähige Pflanzen denselben blauen Farbstoff, welcher den Hauptbestandtheil des Indigos ausmacht: so namentlich der früher sehr gewöhnlich, jetzt nur noch beschränkt als Hülfsmaterial bei der Indigofärberei dienende Waid (Isatis tinctoria), und das versuchsweise öfter angebaute Polygonum tinctorium. — Der Indigo war schon im classischen Alterthum bekannt und erhielt den Namen Indicum davon, daß er aus Indien kam. Die von arabischen Chemikern dafür gebrauchte Bezeichnung Nil oder Anil ist das hindostanische Wort für „blau".

In den lebenden Pflanzen ist der blaue Indigofarbstoff noch nicht fertig gebildet, sondern er entsteht erst aus einem andern noch nicht genau ermittelten Stoffe (Indican oder Indol?). Das Vorkommen dieses Stoffes ist nicht auf eine einzelne Pflanzenfamilie beschränkt, und ebenso darf man keineswegs darum, weil es in einer Pflanzenspecies enthalten ist, sein Vorhandensein in andern zu derselben Familie gehörigen Pflanzen erwarten. Aus der Familie der Leguminosen sind es hauptsächlich Indigofera-, demnächst Galega- und Amorpha-Arten, aus der Familie der Apocyneen Nerium-, Wrightia-, Asclepias-Arten, in denen er vorkommt; der Waid gehört zu den Cruciferen, das zum Anbau im gemäßigten Klima empfohlene und auch bei uns schon versuchsweise cultivirte Polygonum tinctorium zu den Polygoneen; außerdem wird Indigofarbstoff in manchen Orchideen und in Compositeen gefunden. Den meisten in den Handel kommenden Indigo liefern die Indigofera-Arten, und nach diesen das Nerium tinctorium. Am ergiebigsten sind die Pflanzen zur Zeit des beginnenden Blühens. Das Kraut derselben läßt man mit Wasser übergossen in geräumigen Behältern stehen, bis der alsbald eingetretene Gährungsproceß beendigt ist, worauf man die Flüssigkeit in andere Behälter fließen läßt, und sie durch Schlagen möglichst mit der Luft in Berührung bringt; den hierbei abgeschiedenen Indigo läßt man alsdann sich zu Boden setzen, bringt ihn zum Abtropfen auf Tücher, preßt die eingeschlossene Flüssigkeit vorsichtig ab und trocknet ihn. Die Ausbeute beträgt ungefähr $^1/_4$ Procent vom Gewichte der grünen Blätter, und ist keineswegs bedeutender, vielmehr noch geringer, als man sie aus

dem in Frankreich und Deutschland cultivirten Polygonum tinctorium gewonnen hat, indem man diese Pflanze mit lauwarmem Wasser auszog, zu der Flüssigkeit Schwefelsäure setzte und sie dann der Einwirkung der Luft überließ.

Der Indigo, wie er im Handel vorkommt, enthält außer Wasser und aschegebenden Bestandtheilen hauptsächlich vier stickstoffhaltige organische Stoffe, unter welchen das Indigoblau noch nicht die Hälfte vom Gesammtgewichte ausmacht. Die übrigen sind: Indigoleim, eine eiweißartige Substanz, welche sich durch schwache Säuren aus dem Indigo extrahiren läßt, sodann Indigobraun, durch starke Kalilauge ausziehbar, und Indigoroth, welches aus dem von Indigoleim und Indigobraun befreiten Indigo durch Auskochen mit Alkohol gewonnen wird; beim Verdampfen des Alkohols bleibt es als schwärzlich rothe Masse zurück; unter Abschluß von Sauerstoff erhitzt liefert es ein Sublimat von farblosen in Wasser unlöslichen, in Alkohol und Aether wenig löslichen Krystallen.

Indigblau oder Indigotin, $C_8 H_5 NO$, ist der beim Färben mit Indigo hauptsächlich in Betracht kommende Bestandtheil desselben. Seine Reindarstellung beruht darauf, daß man dem käuflichen Indigo durch successive Behandlung mit verdünnter Säure, Alkalilösung und Alkohol den Indigleim, das Indigobraun und Indigoroth entzieht, und nachher den Rückstand entweder einer vorsichtigen Sublimation unterwirft, oder durch Reductionsmittel in löslichen Zustand versetzt, und aus der Lösung durch Luftzutritt das Indigblau sich wieder abscheiden läßt. Die bewährteste Vorschrift für letzteres Verfahren, durch welches man das Indigblau zugleich in mikroskopisch feinen Krystallen erhält, ist folgende: in einem hinreichend geräumigen Kolben übergießt man 125 Thle. pulverisirten und mit den erwähnten Extractionsmitteln zuvor behandelten Indigo mit kochendem Alkohol, fügt 200 Theile einer möglichst concentrirten alkoholischen Natronlösung und einer alkoholischen Traubenzuckerlösung hinzu, füllt den Kolben vollends mit Alkohol und läßt ihn verschlossen stehen, bis die Reduction des Indigblaus vollendet ist, worauf man die Flüssigkeit klar abgießt und sie der Einwirkung der Luft überläßt. Der Proceß, welcher bei diesem Verfahren stattfindet, erklärt sich aus der reducirenden Wirkung der alkalischen Traubenzuckerlösung auf das Indigblau, wodurch sich eine lösliche Verbindung von Indigweiß mit Alkali bildet, ohne daß vermöge der Mitwirkung des Alkohols eine zu weit greifende und verunreinigende Beimengungen liefernde Einwirkung des Alkalis auf den Traubenzucker stattfinden kann. — Die in der Färberei benutzten Reductionsmittel des Indigblaus, um lösliche Verbindungen zu bekommen, aus welchen sich innerhalb der Fasern der damit getränkten Zeuge durch Oxydation der Farbstoff regenerirt und fest mit den Basen verbindet, nennt man Indigküpen. Ein solches Reductionsmittel ist z. B. ein mit hinreichender Menge von Wasser verdünntes Gemisch von Eisenvitriol und Kalk (auf 1 Theil pulverisirten Indig 2 Theile Eisenvitriol, 3 Theile Kalk und 200 Theile Wasser); das aus dem Eisenvitriol durch Kalk ausgeschiedene Eisenoxydul ist hierbei das Agens des Reductionsprocesses und der reducirte Indig verbunden mit

einer entsprechenden Menge des überschüssigen Kalkes löst sich in dem Wasser auf. Auch Schwefelarsen und Kalilauge können in gleichem Sinne wirken, indem das zuerst entstandene arsenigsaure Kalium sich in arsensaures Salz umwandelt. Desgleichen eine alkalische Lösung von Zinkoxydul. Ferner gährende und faulende Gemische: zu ersteren gehört die sogenannte Waidküpe, zusammengesetzt aus einem erwärmten wässerigen Gemische von Waid, Indigo und Kalk mit etwas Kleie und Krapp. — Das mittelst dieser gewöhnlichen Küpen dargestellte Indigblau ist amorph, von schön dunkelblauer Farbe mit einem Stich ins Purpurrothe; die durch Sublimation oder aus einer alkalischen Traubenzuckerlösung gewonnenen Krystalle sind kleine sechsseitige Säulen. Durch Glättung der Oberfläche nimmt der Indig ein kupferfarbiges metallglänzendes Ansehen an. Das Indigblau ist geruch- und geschmacklos, und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, d. h. in Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Säuren und Alkalien, fetten und ätherischen Oelen unlöslich. Vorsichtig erhitzt verflüchtigt es sich theilweise unzersetzt, purpurrothe Dämpfe bildend; daneben bilden sich, und um so reichlicher, je höher die Temperatur bei der trockenen Destillation gesteigert wird, brenzlich ölige Produkte, Anilin, Blausäure, Ammoniak und zurückbleibende Kohle. Flüssigkeiten, in welchen das Indigblau sich löst, bewirken zugleich eine chemische Veränderung desselben, indem sie entweder Verbindungen mit ihm bilden, oder Reduction, Oxydation oder noch tiefer eingreifende Zersetzung veranlassen. Mit Kalihydrat geschmolzen liefert das Indigblau zuerst Wasserstoff und Anthranilsäure (Amidobenzoësäure), bei höherer Temperatur darauf Salicylsäure; bei der Destillation mit Kalihydrat Kohlensäure, Anilin und Wasserstoff.

Die Schwefelsäure, sowohl die englische wie die rauchende, dient als ein zwar zugleich chemisch einwirkendes, aber die Farbe nicht veränderndes Lösungsmittel: es bilden sich bei dieser Auflösung verschiedene Säuren, deren man hauptsächlich drei kennt, die Indigblauschwefelsäure, die Indigunterschwefelsäure und die Purpurschwefelsäure.

Indigblauschwefelsäure, Sulfindigsäure, $C_8H_4NO.SO_3.OH$, ist neben freier Schwefelsäure in der Flüssigkeit enthalten, welche man zum Behufe der Sächsischblau-Färbung darstellt, indem man Indigo in der etwa sechsfachen Gewichtsmenge rauchender Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur oder in 15 Theilen englischer Schwefelsäure bei 50—60° auflöst. Um die Säure aus dieser Lösung abzuscheiden, verdünnt man die Flüssigkeit nach einiger Zeit mit dem 30fachen Volum Wasser, und legt reine Wolle oder Leinwand hinein: die Indigblauschwefelsäure wird von den Fasern des Zeugs aufgenommen; nachdem das Zeug durch Auswaschen mit Wasser von aller freien Schwefelsäure befreit ist, digerirt man es mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Ammonium, verdampft die so gewonnene blaue Flüssigkeit zur Trockne und behandelt sie mit Alkohol, welcher das Ammoniumsalz der sogenannten Indigunterschwefelsäure löst, während sulfindigsaures Ammonium ungelöst bleibt; durch Vermischen der wässerigen Lösung dieses Salzes mit Bleizuckerlösung wird sulfindigsaures Blei gefällt, welches

durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Die so frei gewordene Säure erscheint nach dem Abdampfen bei 50° als eine blaue amorphe hygroskopische Substanz, in Wasser und Alkohol löslich, von herbem Geschmack und aromatischem Geruch, durch reducirende Mittel wird sie leicht entfärbt, z. B. durch Zink oder Eisen, welche sich ohne Wasserstoffentwickelung darin lösen. Die Salze sind amorph, im trocknen Zustande kupferfarbig, die meisten und zwar mit blauer Farbe im Wasser löslich. Das Kalium- und Natriumsalz finden sich im Handel unter dem Namen Indigcarmin. Man stellt dasselbe im Großen dar, indem man die verdünnte Lösung des Indigblau's in Schwefelsäure mit essigsaurem Kalium oder Glaubersalz versetzt, den entstandenen Niederschlag mit denselben Lösungsmitteln auswäscht und abpreßt.

Die Purpurschwefelsäure, Phönicinschwefelsäure, $C_{16}H_4N_2O_2SO_2OH$, entsteht hauptsächlich, wenn auf eine gegebene Menge von Indigo beträchtlich weniger Schwefelsäure einwirkt und das Gemisch nachher rascher mit Wasser behandelt wird, als es zur Darstellung der Sulfindigsäure erforderlich ist. Sie ist purpurfarben, amorph, in Wasser mit tiefblauer Farbe löslich; aus dieser Lösung wird sie durch Säuren und Salze gefällt; bei 200° zersetzt sie sich und bildet dabei einen rothen Dampf, der sich zu blauen Krystallen von dem Ansehen des sublimirten Indigblau's verdichtet. Sie ist einbasisch und giebt mit Basen purpurrothe, in Wasser mit blauer Farbe lösliche Salze.

Indigweiß, $C_{16}H_{12}N_2O_2$, heißt die aus Indigblau durch Reductionsmittel dargestellte, also in den Indigküpen von einer Basis gebunden enthaltene Verbindung, vom Indigblau in der Zusammensetzung durch ein Plus von 2 Atomen Wasserstoff verschieden. Aus jener Verbindung scheidet man es ab, indem man die Lösung unter Abschluß von Sauerstoff mit kochender Salzsäure versetzt, den Niederschlag in einer Atmosphäre von Kohlensäure filtrirt, auswäscht und trocknet. Das Indigweiß bildet feine weiße, geruch- und geschmacklose Krystalle, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether, desgleichen in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit gelblicher Farbe löslich; die Lösungen färben sich an der Luft sofort blau und entnehmen auch aus leicht reducirbaren Metallen den Sauerstoff.

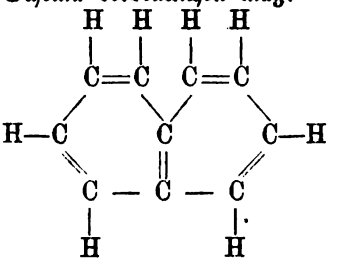
Isatin, $C_8H_5NO_2$, ist das aus dem Indigblau zunächst entstehende Produkt der Oxydationswirkung von Salpetersäure, Chromsäure und anderen leicht Sauerstoff abgebenden Verbindungen. Aus der heißen wässerigen Lösung scheidet es sich in röthlichen, rhombisch-prismatischen Krystallen ab; in kaltem Wasser ist es wenig, leichter in heißem Wasser, desgleichen in Alkohol löslich. Mit sauren schwefligsauren Alkalien giebt es krystallisirende Verbindungen. Mit Kalilauge destillirt geht es unter Wasserstoffentwicklung in Anilin über. Beim Erwärmen mit Kalilauge verwandelt sich das Isatin unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser in Isatinsäure, $C_8H_7NO_3$, (Trioxindol). Diese Säure kann nicht aus ihren Salzen durch andere Säuren frei gemacht werden, da sie sofort in Isatin und Wasser zerfällt. — Durch reducirende Mittel, besonders Natriumamalgam, entsteht aus dem Isatin das Dioxindol,

$C_8 H_7 NO_2$, bei fortgesetzter Einwirkung das Oxindol, $C_8 H_7 NO$. Werden die Dämpfe des letzteren über trockenen Zinkstaub geleitet, so entsteht das Indol, $C_8 H_7 N$. — Das Isatyd, $C_{16} H_{12} N_2 O_4$, bildet sich durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Isatin, zu dem es in derselben Beziehung steht, wie das Indigweiß zum Indigblau. — Schwefelwasserstoff, in die Lösung des Isatins geleitet, scheidet daraus Schwefel und Isatyd aus, während in der Flüssigkeit Sulfisatyd, $C_{16} H_{12} N_2 O_2 S_2$, gelöst bleibt, welches durch Wasser daraus gefällt wird. Wird letzteres mit Kalihydrat und Alkohol zusammengerieben, so bildet sich Indin, $C_{16} H_{10} N_2 O_2$, ein rosarothes krystallinisches Pulver, welches in Wasser nicht, in Alkohol nur wenig löslich ist.

III. Naphtalin- und Anthracen-Derivate.

Naphtalin, $C_{10} H_8$.

§. 210. Aehnlich wie wir das Benzol als den Kern aller aromatischen Verbindungen ansehen, leiten sich auch vom Naphtalin zahlreiche Verbindungen ab, von denen wir hier nur einige wenige berücksichtigen können. Das Naphtalin selbst kann angesehen werden als eine Verbindung von zwei Benzolgruppen, die zwei Kohlenstoffatome gemeinschaftlich haben, die wieder unter sich durch doppelte Bindung verkettet sind, was folgendes Schema verdeutlichen mag:



Das Naphtalin ist im Steinkohlentheer und anderen Produkten der trockenen Destillation organischer Körper um so reichlicher enthalten, einer je höheren Temperatur diese unterworfen wurden und namentlich, wenn die zuerst entwickelten Dämpfe noch stärkere Glühhitze auszuhalten hatten. Ebenso bildet es sich aus Alkohol, Essigsäure und vielen anderen

Verbindungen, wenn die Dämpfe derselben durch ein glühendes Rohr geleitet werden. Zu seiner Darstellung wird das schwere Steinkohlentheeröl der fractionirten Destillation unterworfen, wobei die zwischen 180° und 220° übergehenden Produkte gesondert aufgefangen werden. Bei starker Abkühlung des Destillates scheidet sich daraus das rohe Naphtalin ab, welches durch Abpressen und Umkrystallisiren aus heißem Alkohol oder durch Sublimation gereinigt wird. Das Naphtalin bildet große, glänzende, farblose, dünne rhombische Krystallblätter von 1,15 spec. Gew., schmilzt bei 79°, siedet bei 218°, sublimirt aber schon bei niedrigerer Temperatur, verflüchtigt sich auch reichlich schon mit Wasserdämpfen; ist in heißem Alkohol, in Aether, fetten und ätherischen Oelen leicht, in geringem Grade auch in heißem Wasser und in einigen Säuren löslich. Angezündet brennt es mit stark rußender Flamme. Von Alkalien wird es nicht angegriffen. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert es Phtalsäure. — Angewandt wird es zur Darstellung verschiedener Farbstoffe, die aber meistens unbeständig sind, so daß sie, auch ihres höheren Preises wegen, mit den Anilinfarben nicht concurriren können. — In chemischer Beziehung hat das Naphtalin die größte Aehnlichkeit mit dem Benzol und bildet wie dieses eine sehr große Reihe von abgeleiteten Verbindungen, die aber zur Landwirthschaft in gar keiner Beziehung stehen und aus diesem Grunde hier nicht weiter berücksichtigt werden können.

Anthracen, $C_{14} H_{10}$.

§. 211. Das Anthracen ist zu betrachten als eine Verbindung von drei Benzolgruppen, von denen jede mit den beiden anderen zwei Kohlenstoffatome gemeinsam besitzt. Es ist ebenfalls im Steinkohlentheer enthalten und wird aus den höher siedenden Theilen desselben durch Destillation, Auspressen und Umkrystallisiren aus Benzol oder durch Sublimation rein erhalten. Es bildet farb-, geruch- und geschmacklose Tafeln, die in ganz reinem Zustande eine prachtvoll blaue Fluorescenz zeigen. Es schmilzt bei 213° und siedet bei etwas über 360°, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leichter in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Aus seiner Lösung in Benzol scheiden sich im Sonnenlichte Tafeln von Paranthracen ab, die bei 244° schmelzen und dann wieder in Anthracen übergehen. — Ueber seine Derivate gilt das über die des Naphtalins Gesagte. Hier verdienen nur Erwähnung:

Das Alizarin, $C_{14} H_8 O_4$. Es ist theils unmittelbar, theils als Zersetzungsprodukt der Rubeythrinsäure (s. Glykoside) im Krapp, besonders in altem, enthalten. Zur Darstellung desselben versetzt man das wässerige Decoct der Krappwurzel noch heiß mit Schwefelsäure, wäscht den so entstandenen Niederschlag aus und kocht ihn mit einer concentrirten Lösung von Chloraluminium; zum Filtrat setzt man etwas Salzsäure, wodurch Alizarin nebst etwas Purpurin in feuerrothen Flocken gefällt wird; aus der alkoholischen Lösung dieses Niederschlages nimmt

frischgefällte Thonerde die beiden Farbstoffe auf; durch Kochen mit einer Sodalösung wird ihr das Purpurin, durch Aether eine harzige Substanz entzogen und der Rückstand nun mit Salzsäure behandelt, welche die Thonerde löst und das Alizarin ungelöst läßt; nach dem Auswaschen wird dasselbe in heißem Alkohol gelöst und aus der weingeistigen Lösung mehrmals umkrystallisirt. — Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt es wasserfrei in langen durchscheinenden morgenroth gefärbten Nadeln, welche beim Erhitzen auf 215° schmelzen und sich in gelben Dämpfen verflüchtigen; diese verdichten sich beim Erkalten zu orangefarbenen Krystallen. Das wasserhaltige Alizarin krystallisirt in gelben glänzenden Schüppchen, welche noch unter 100° das Krystallwasser verlieren und dadurch undurchsichtig und dunkelroth werden. In Alkohol und Wasser ist es selbst in Siedehitze nur wenig, in kalter Alaunlösung gar nicht löslich. Aus der purpurfarbenen Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird es durch Wasser unverändert gefällt. Gegen Basen verhält es sich wie eine schwache zweibasische Säure. In Alkalien ist es ziemlich leicht löslich, diese Lösung erscheint purpurfarben im durchfallenden, blau im reflectirten Lichte; die aus der ammoniakalischen Lösung durch Chlorbarium oder Chlorcalcium hervorgebrachten violetten Niederschläge werden durch Trocknen fast schwarz und nehmen durch Glättung ein gelbes metallisches Ansehen an. Die alkalische Lösung giebt mit Alaunlösung einen schönen rothen Niederschlag, den **Krapplack**. Bei der Oxydation mit Salpetersäure giebt es Phtalsäure, mit Zinkstaub behandelt Anthracen.

Die **Chrysophansäure, Parietinsäure, Rheïnsäure**, isomer mit dem Alizarin, findet sich in der Flechte Parmelia parietina, im Rhabarber und verschiedenen Rumex-Arten. Aus der Flechte wird sie dargestellt durch Extraction derselben mit kalter weingeistiger Kalilauge, Fällung des Auszuges mit Essigsäure oder Salzsäure und Umkrystallisiren aus heißer alkoholischer Lösung oder Chloroform. Sie krystallisirt in orangegelben goldglänzenden Nadeln, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich, sublimirt beim Erhitzen theilweise unverändert. Mit Alkalien bildet sie tiefrothe Lösungen, welche beim Trocknen violett werden. Ihre Salze werden durch die Kohlensäure der Luft zersetzt.

Die **Chrysamminsäure**, $C_{14}H_4N_4O_{12}$, entsteht bei der Behandlung von Chrysophansäure oder Aloë mit Salpetersäure. Goldgelbe glänzende Blättchen, ist sehr bitter, wenig mit Purpurfarbe in Wasser löslich. Starke zweibasische Säure, mit Basen goldgrünmetallglänzende Salze bildend, die beim Erhitzen verpuffen.

Das **Purpurin**, $C_{14}H_8O_5$, ist ein Begleiter des Alizarins im Krapp und entsteht aus jenem als Umsetzungsprodukt durch einen Gährungsproceß, so daß gegohrener Krapp nur Purpurin und kein Alizarin mehr enthält. Seine Darstellung beruht darauf, daß man Krapp, nachdem er mit Wasser und Hefe angerührt an einem warmen Orte gegohren hatte, mit concentrirter Alaunlösung auskocht, die nach dem Erkalten und noch vollständiger nach Zusatz von Schwefelsäure ausgeschiedenen rothen Flocken von Purpurin werden mit Salzsäure ausgekocht und aus alkoholischer Lösung umkrystallisirt. Zur vollständigen Trennung vom

Alizarin benutzt man seine Eigenschaft, durch Reduction mittelst eines Gemisches von Eisenvitriol und Kalilauge in eine lösliche Verbindung überzugehen, aus welcher es sich bei Zutritt der Luft durch Oxydation regenerirt. Es bildet rothgelbe, leicht schmelzbare und sublimirbare Prismen, die in Wasser etwas mehr als Alizarin, in Alkohol, Aether und Alkalien leicht löslich sind. Sein Verhalten zu Alkalien und alkalischen Erden, besonders auch die Art der Färbung dieser Verbindungen ist demjenigen des Alizarins ähnlich; die alkalische Lösung ist kirschroth, im reflectirten Lichte weißblau, wie die entsprechende Lösung des Alizarins. In verschlossenen Gefäßen auf 210—220° erhitzt giebt es Alizarin, mit Salpetersäure, Oxalsäure und Phtalsäure; mit Zinkstaub erhitzt liefert es Anthracen. — Das Alizarin, sowie seine Derivate werden vielfach in der Färberei benutzt.

IV. Die Glykoside.

§. 212. Der Name (von γλυκύς süß) bezieht sich darauf, daß die zu dieser Unterabtheilung gehörigen Stoffe durch eine gewisse Fermentationswirkung, desgleichen durch Behandlung mit Säuren oder Alkalien Zersetzungsprodukte liefern, unter welchen sich Traubenzucker oder ein demselben nahe verwandtes Kohlenhydrat befindet. Lange Zeit hat man diese merkwürdige Zersetzung nur am Amygdalin gekannt, nachdem man sie auch am Salicin und Phloridzin, später sogar an einzelnen Gerbsäuren gefunden hatte, wurde sie alsbald auf viele andere, durch die Art des Vorkommens (in Rinden, Blättern ꝛc.), bitteren Geschmack und sonstiges Verhalten an das Salicin erinnernde Pflanzenstoffe ausgedehnt. Etwas Genaueres über die Allgemeinheit und den Ort ihres Auftretens in den Pflanzen, über ihren Bildungsherd, ihre Beziehungen zur Stoffmetamorphose des Pflanzenorganismus läßt sich bis jetzt noch ebenso wenig aussprechen, wie über ihren chemischen Gesammtcharakter. Wenn man sie früher als diejenigen Assimilationsprodukte angesehen hat, aus denen später die Kohlehydrate hervorgingen, so hat diese Ansicht aus zwingenden Gründen als eine irrige aufgegeben werden müssen, sehr wahrscheinlich entstehen die Glykoside erst aus den Kohlehydraten. Ihrer chemischen Constitution nach können wir sie als ätherartige Verbindungen des Traubenzuckers ansehen. Bei ihrer Spaltung in Zucker und andere Körper wird Wasser aufgenommen. — Im thierischen Organismus

werden die mit der Nahrung von denselben aufgenommenen Glykoside zersetzt, man findet sie also im Harn und den Excrementen nicht unverändert wieder, sondern mindestens soweit zersetzt, daß der Zucker aus der Verbindung hinweggenommen ist. Hiernach ist den Glykosiden ein Futterwerth beizumessen, welcher nicht niedriger veranschlagt werden darf, als der bei ihrer Spaltung resultirenden Zuckermenge entspricht.

§. 213. Das Amygdalin, $C_{20} H_{27} NO_4$, ist wahrscheinlich in allen Pflanzen enthalten, welche bei der Destillation mit Wasser Blausäure liefern, also namentlich in Früchten, Blättern, Blüthen, Rinden der Amygdalus- und Prunus-Arten. Besonders reichlich findet es sich in den bitteren Mandeln, aus welchen es auch leicht dargestellt werden kann, indem man die gestoßenen Mandeln durch Auspressen möglichst vom fetten Oele befreit, den Rückstand wiederholt mit Weingeist auskocht, von dem Filtrate den Weingeist abdestillirt, darauf aus der erkalteten Flüssigkeit durch Aether das Amygdalin fällt, dasselbe durch Abwaschen mit Aether von adhärirendem Oele vollständig befreit und zuletzt aus heißem Weingeist umkrystallisirt. Aus Alkohol krystallisirt es in farblosen, feinen perlmutterglänzenden Krystallschuppen. Aus wässeriger Lösung erhalten, bildet es farblose größere Prismen mit 3 Mol. Krystallwasser; in Wasser und heißem Alkohol ist es leicht löslich, in kaltem Wasser schwer, in Aether nicht löslich; die wässerige Lösung schmeckt bitter und lenkt die Polarisationsebene nach links ab. Es schmilzt über 120° und zersetzt sich bei 160°. — Durch den Contacteinfluß eines sowohl in den bittern wie in den (kein Amygdalin enthaltenden) süßen Mandeln vorhandenen eiweißartigen Stoffes, des Emulsins, wird es unter Aufnahme von Wasser in Bittermandelöl, Blausäure und Zucker gespalten. $C_{20} H_{27} NO_{11} + 2 H_2 O = C_7 H_6 O + CNH + 2 C_6 H_{12} O_6$. Dieselbe Spaltung wird auch durch Kochen mit wässerigen Säuren bewirkt, nur daß die ursprünglichen Zersetzungsprodukte unter dem Einflusse der Säure noch weitere Zersetzung erfahren können, indem aus dem Zucker humusartige Produkte werden, die Blausäure Ammoniak und Ameisensäure liefert, welche letztere zur Bildung von Mandelsäure Veranlassung geben kann. Beim Kochen mit wässerigen Alkalien zersetzt sich das Amygdalin in Ammoniak, welches entweicht und Amygdalinsäure, $C_{20} H_{28} O_{13}$. — Da die zersetzende Einwirkung des Emulsins auf das Amygdalin beginnt, sowie beide mit einander bei Gegenwart von Wasser zusammenkommen, erklärt sich die Giftigkeit der bittern Mandeln. Das Amygdalin selbst ist nicht giftig, da die Verdauungssäfte des thierischen Körpers die Zersetzung nicht hervorrufen.

§. 214. Das Solanin, $C_{43} H_{71} NO_{16}$, ist in verschiedenen Arten der Pflanzengattung Solanum und in den Beeren des Nachtschattens (Solanum nigrum) von Desfosses zuerst nachgewiesen, außerdem befindet es sich in den Stengeln, Blättern und Wurzeln derselben Pflanze, desgleichen in S. Dulcamara und in allen Theilen der Kartoffelpflanze (S. tuberosum). Die Kartoffel selbst enthält kaum nachweisbare kleine Mengen, und mag das Vorkommen darin sich vielleicht nur auf die Schale und die Region der Augen beschränken, so daß das Wasser, worin

Kartoffeln gekocht sind, solaninhaltig ist, die gekochten Kartoffeln selbst aber nichts mehr davon enthalten. Robert Baumann konnte noch nicht ein Zweihunderttausendstel Solanin in der Kartoffel finden, während er in dem Kraut ein Fünfzehnhundertstel nachwies. Verhältnißmäßig am reichlichsten findet es sich in den jungen Kartoffelkeimen, deren Gehalt daran am größten ist, wenn sie eben zum Vorschein kommen und relativ immer mehr abnimmt, je weiter sie sich entwickeln.

Von dem Solaningehalte der Kartoffelkeime hat man gewisse Krankheitserscheinungen bei Thieren, welche mit Keimen versehene Kartoffeln oder Branntweinschlempe von solchen Kartoffeln gefressen hatten, herleiten wollen. Wären die darüber mitgetheilten Beobachtungen begründet, so würde es sich selbstverständlich rechtfertigen, daß man die Keime an Kartoffeln, welche verfüttert werden sollen, zuvor entferne; es ist jedoch noch zu bezweifeln, ob in den beobachteten Fällen eine wirkliche Solaninvergiftung vorlag, oder ob die Krankheitserscheinungen vielmehr von zufällig zusammentreffenden Ursachen, vielleicht auch von einem anderen noch unbekannten Solaneengifte hervorgerufen waren. Nach den mit reinem Solanin an Thieren angestellten Versuchen scheint dieses Alkaloïd nicht so giftig zu sein, wie es verschrieen ist, wenigstens muß man zweifeln, ob bei dem so sehr geringen Procentgehalte der mit Keimen versehenen Kartoffeln an Solanin solches Futter Wiederkäuern, deren Organismus ohnedies narkotischen Giften auffallend widersteht, schädlich ist. Die Wirkungen einer Solaninvergiftung zeigen sich zunächst in der Hervorrufung von Ekelgefühl und Schlafsucht.

Zur Darstellung des Solanins werden zerkleinerte Kartoffelkeime mit schwefelsäurehaltigem Wasser extrahirt, zu der schnell abfiltrirten Flüssigkeit wird Ammoniak gesetzt, der entstandene Niederschlag ausgewaschen, gut getrocknet, wiederholt mit 85procentigem Alkohol ausgekocht und das beim Verdunsten des Alkohols zurückbleibende Solanin durch Umkrystallisiren gereinigt. Reuling extrahirt die getrockneten und pulverisirten Stengel von Salanum Dulcamara mit schwefelsäurehaltigem Weingeist von 0,865 spec. Gew., übersättigt die Flüssigkeit mit Kalkhydrat, wäscht den nach dem Abdestilliren des Weingeistes bleibenden Rückstand mit Wasser, behandelt ihn dann mit verdünnter Schwefelsäure, fällt aus der so gewonnenen Lösung das Solanin durch ein Alkali, wäscht es mit kaltem Wasser aus, löst es in Weingeist und verdampft die noch mit Thierkohle behandelte weingeistige Lösung. — Aus der heißen weingeistigen Lösung krystallisirt es in mikroskopischen geraden rhombischen Prismen. Aus der Lösung seiner Salze durch ein Alkali gefällt, bildet es einen flockigen, zuweilen gelatinösen Niederschlag, welcher unter dem Mikroskope krystallinisch erscheint, häufig jedoch auch eine amorphe Beschaffenheit darbietet; die krystallinische Modification giebt sich als solche noch zu erkennen in der hornartigen Masse, zu welcher der flockige Niederschlag beim Eintrocknen zusammenschrumpft. Die unkrystallinische Form, in welcher man das Solanin erhält, selbst wenn man bei seiner Darstellung die besten Reinigungsmittel angewandt hatte, scheint nicht sowohl auf verunreinigenden Beimengungen zu beruhen, als vielmehr einem modi-

ficirten Zustande zu entsprechen, von welchem man noch nicht weiß, unter welchen Bedingungen er statt des krystallinischen sich bildet. — Es ist farblos, in kaltem Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol löst es sich bei gewöhnlicher Temperatur wenig, in der Wärme leicht. Sein Geschmack ist schwach bitter, ekelerregend und bewirken namentlich die löslichen Salze im Schlunde ein lange andauerndes kratzendes Gefühl. In trockenem Zustande ist es geruchlos, mit Wasser befeuchtet entwickelt es aber einen schwachen Geruch, ähnlich dem von Wasser, worin Kartoffeln gekocht sind. Beim Erhitzen schmilzt es bei gegen 235° zu einer klaren gelblichen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer festen, leicht pulverisirbaren Masse erstarrt; stärker erhitzt zersetzt es sich unter Entwickelung sauer reagirender Dämpfe. Von concentrirter Schwefelsäure wird es zuerst orange, dann dunkelviolett, zuletzt braun gefärbt. Die farblose Lösung in concentrirter Salpetersäure wird allmälig am Rande blau. Gegen gerötheten Lackmusfarbstoff reagirt es wie ein schwaches Alkali, nicht aber gegen Curcumafarbstoff. Mit verdünnten Säuren zusammengebracht bildet es Salze, welche meist löslich sind und von denen nur wenige Neigung haben zu krystallisiren. Zu den schwerlöslichen gehört das oxalsaure Solanin, welches selbst aus einer Lösung von schwefelsaurem Solanin durch Vermischen derselben mit Oxalsäure gefällt wird. Die Salze mit organischen Säuren sind, wenn ihre Lösungen zur Trockne abgedampft waren, nicht mehr vollständig in Wasser löslich; das Solanin zeigt sich dann in die amorphe Modification umgewandelt. — Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure spaltet sich das Solanin unter Aufnahme von Wasser in Zucker und Solanidin, $C_{25} H_{41} NO$; dasselbe bildet farblose seidenglänzende Nadeln, ist in Wasser wenig, in Alkohol leichter löslich; die alkoholische Lösung schmeckt bitter und herbe. Es schmilzt bei 200° und sublimirt fast unzersetzt. Mit Säuren giebt es gut krystallisirende Salze.

§. 215. Das Salicin, $C_{13} H_{18} O_7$, ist benannt nach seinem Vorkommen in den Weiden. Besonders reich daran und darum durch zusammenziehend bitteren Geschmack ausgezeichnet sind die Rinden mancher Weidenarten, wohin Salix helix, S. rubra, S. purpurea gehören; auch in den Blättern und anderen Theilen der Weiden, in einigen Pappelarten und wahrscheinlich in allen Pflanzen, welche bei der Destillation salicylige Säure liefern, ist es enthalten. Zur Darstellung des Salicins wird die wässerige, durch Eindampfen concentrirte Abkochung von Weidenrinde zur Entfernung der Gerbsäure und färbender Substanzen einige Zeit mit Bleioxyd digerirt, das Filtrat durch Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, eingedampft und das herauskrystallisirende Salicin durch Umkrystallisiren gereinigt. — Es bildet weiße glänzende Krystallschuppen, schmilzt bei 198° und zersetzt sich in höherer Temperatur; in kaltem Wasser ist es schwer, in heißem leicht löslich; auch in Alkohol löst es sich leicht, nicht dagegen in Aether. Die Lösung schmeckt bitter, reagirt nicht gegen Pflanzenfarben, lenkt die Polarisationsebene nach links. Zu den charakteristischen Eigenschaften, woran man Salicin erkennen kann, gehört die durch starke Schwefelsäure hervorgebrachte rothe

Färbung und der Geruch nach salicyliger Säure, welcher sich entwickelt, wenn man es mit einem wässerigen Gemische von Schwefelsäure und saurem chromsaurem Kalium erwärmt.

Durch Einwirkung gewisser organischer Fermente wie Emulsin, Speichel ꝛc., wird das Salicin unter Aufnahme von Wasser gespalten in Traubenzucker und Saligenin; verdünnte Säuren spalten es ebenfalls und wird dabei das entstehende Saligenin gleich in Saliretin (s. §. 195) verwandelt. — Bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Salicin entsteht das Helicin, $C_{13} H_{16} O_7$, kleine weiße, schwach bitter schmeckende, in Wasser und Alkohol lösliche Nadeln, die mit Hefe, Emulsin oder verdünnten Säuren und Alkalien in salicylige Säure und Traubenzucker gespalten werden.

Das Populin, $C_{20} H_{22} O_8 + 2 H_2 O$, in der Rinde und den Blättern verschiedener Pappelarten, besonders Populus tremula, neben Salicin enthalten, ist Benzoyl-Salicin. Es wird auf dieselbe Weise gewonnen wie das Salicin, künstlich erhält man es beim Zusammenschmelzen von Salicin mit Benzoësäure-Anhydrid, sowie bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Salicin. Es bildet farblose zu Körnchen vereinigte zarte Krystallnadeln, welche bei 100° ihr Krystallwasser verlieren, bei 180° schmelzen und darüber hinaus erhitzt sich zersetzen. Zu seiner Auflösung erfordert es 1900 Theile kaltes, 70 Theile heißes Wasser; in kochendem Alkohol, desgleichen in concentrirter Essigsäure und anderen Säuren ist es leicht löslich und wird aus diesen Lösungen durch Wasser resp. Alkalien gefällt; der Geschmack ist kratzend süßlich. Durch Emulsinlösung wird es nicht verändert, verdünnte Säuren aber zersetzen es bei Siedehitze in Benzoësäure, Saliretin und Zucker. Durch Kochen mit Barytwasser oder Kalkmilch wird es in Benzoësäure und Salicin gespalten.

§. 216. Das Phloridzin, $O_{21} H_{24} O_{10} + 2 H_2 O$, der Bitterstoff in der Wurzelrinde der Obstbäume wird aus diesen Rinden einfach durch Auskochen mit Wasser gewonnen; aus dem mit Thierkohle entfärbten Extracte scheidet sich, wenn er nicht verdünnt ist, das Phloridzin beim Erkalten in farblosen seideglänzenden feinen Krystallen ab; dieselben verlieren bei 100° das Krystallwasser, schmelzen bei 109°, die geschmolzene Masse erstarrt aber wieder bei weiterem Erhitzen, wenn die Temperatur auf 130° gestiegen ist und schmilzt erst wieder bei 160°. Dabei scheint das Phloridzin in eine amorphe Modification überzugehen, die in Wasser weniger löslich ist, allmälig aber wieder in die krystallinische Modification übergeht. In kochendem Wasser und Alkohol löst es sich in jedem Verhältniß, in kaltem Wasser, desgleichen in Aether ist es fast unlöslich; der Geschmack ist bitter, hintennach süßlich, die Auflösung lenkt die Polarisationsebene links ab; durch basisch essigsaures Blei wird sie gefällt, ebenso durch eine Lösung von Baryt in Holzgeist. In Kalilauge löst es sich unzersetzt, die Lösung absorbirt aber Sauerstoff, wird braun und enthält dann Essigsäure und Kohlensäure. — Durch Erwärmen mit verdünnten Säuren wird es unter Aufnahme von Wasser gespalten in Traubenzucker und Phloretin, $C_{15} H_{14} O_5$. Das Phlo-

retin, feinblätterig krystallinisch, weiß, süß schmeckend, in kaltem Wasser fast unlöslich, in heißem Wasser, desgleichen in Aether wenig löslich, in Alkohol und kochender Essigsäure leicht löslich, schmilzt bei 180°, zersetzt sich in höherer Temperatur. Mit Kalilauge giebt es Phloretinsäure (§. 201) und Phloroglucin (§. 194). — Kommt angefeuchtetes Phloridzin mit Ammoniak und Sauerstoff in Berührung, so zerfließt es zu einem dunklen Syrup, aus dem durch gelindes Verdunsten und Waschen mit Alkohol Phloridzeïn, $C_{21} H_{30} N_2 O_{13}$, erhalten wird, eine amorphe tief roth gefärbte Verbindung, welche sich mit noch mehr Ammoniak verbindet und dann mit schön blauer Farbe in Wasser löst.

§. 217. Das Aesculin (Schillerstoff), $C_{30} H_{32} O_{18} + H_2 O$, ist in den verschiedenen Baumrinden, besonders der Roßkastanie und Esche enthalten und dadurch ausgezeichnet, daß seine wässerige Lösung auch noch bei stärkster Verdünnung eine schön schillernde Färbung darbietet, indem sie bei durchfallendem Lichte gelb, in reflectirtem blau erscheint. Behufs der Darstellung des Aesculins wird Roßkastanienrinde mit Wasser ausgekocht, das klare Extract mit Bleizuckerlösung gefällt, die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, dann bis zur Syrupsconsistenz eingedampft, worauf sie nach einiger Zeit zu einem Krystallbrei erstarrt, welcher abgepreßt, aus der heißen wässerigen und alkoholischen Lösung umkrystallisirt wird. Das Aesculin bildet farblose feine Krystallnadeln; ist wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser löslich, schmeckt bitter, schmilzt bei 160° unter Wasserverlust zu einer farblosen Masse. Das Schillern zeigt sich noch an Lösungen, welche weniger als ein hunderttausendstel Aesculin enthalten; durch Alkalien wird es verstärkt, durch Zusatz von Säuren und allen zersetzend wirkenden Substanzen, z. B. Chlor, aufgehoben. Durch basisch essigsaures Blei wird das Aesculin gefällt. Beim Kochen mit alkalischer Kupferlösung schlägt es Kupferoxydul nieder. — Durch wässerige Säuren, desgleichen durch Emulsinlösung wird das Aesculin unter Aufnahme von Wasser gespalten in Zucker und Aesculetin, $C_9 H_6 O_4 + H_2 O$. Das Aesculetin, welches auch fertig gebildet in der Roßkastanienrinde enthalten ist, bildet farblose Nadeln und Blättchen, schmeckt bitter und scharf, verliert bei 100° Wasser und schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 270°; in Wasser, Alkohol und Aether ist es wenig löslich; die Auflösung schillert ähnlich wie diejenige des Aesculins. Seine Lösung reagirt schwach sauer; durch die geringste Menge eines Alkali's wird es gelb gefärbt; Eisenoxydsalze färben die Lösung grün, wenn keine freie Säure zugegen ist.

§. 218. Das Saponin, $C_{32} H_{54} O_{18}$, ist in der Wurzel von Saponaria officinalis (Seifenkraut-Wurzel), Gypsophila Struthium, Polygala Senega und in vielen anderen Wurzeln, desgleichen in verschiedenen Rinden, z. B. in der dadurch besonders ausgezeichneten Peruanischen, einem Baume aus der Familie der Polygaleen angehörigen Casca de Quillay, ferner in Fruchtschalen enthalten, und vielleicht sehr allgemein durch die Pflanzenwelt verbreitet; es zeigen wenigstens manche Pflanzensäfte Eigenschaften, welche an die Gegenwart von Saponin erinnern. Die Reindarstellung des Saponins ist durch seine Unkrystallinität

sehr erschwert. Relativ am reichsten erhält man es aus der Quillaja-Rinde durch Auskochen des Pulvers derselben mit 80procentigem Weingeist: aus dem Filtrate scheidet es sich in weißen Flocken ab, welche man zwischen Papier abpreßt, durch Behandlung mit Aether von adhärirendem Fette reinigt, von neuem in heißem Weingeist löst, und die Lösung mit Thierkohle behandelt. Aehnlich verfährt man, wenn man es aus der getrockneten Seifenkraut-Wurzel darstellen will. Das Saponin ist eine weiße amorphe Masse von Anfangs süßlichem, nachher scharf kratzendem Geschmack, in Wasser, besonders bei erhöhter Temperatur leicht löslich, in absolutem Alkohol schwer, in wässerigen weingeistigen Gemischen leichter, in Aether nicht löslich; das Pulver erregt stark Niesen; es ist giftig. Die wässerige Lösung ist in hohem Grade durch die Eigenschaft, ähnlich einer Seifenlösung zu schäumen, ausgezeichnet; hiermit hängt ihre Geneigtheit Fette in emulsiven Zustand zu versetzen, und die Anwendbarkeit saponinhaltiger Lösungen, z. B. einer Seifenwurzelabkochung, als Waschmittel zusammen. Der physikalische Grund dieser Eigenschaft ist uns völlig unbekannt. Die gewöhnlichen Waschmittel üben mehr oder weniger eine chemische (durch das Alkali bedingte) Nebenwirkung aus, um derentwillen ihre Anwendbarkeit sich nur auf die allerdings am häufigsten vorkommenden Fälle beschränkt, wo eine solche Nebenwirkung ohne nachtheilige Bedeutung für die Faser oder den Farbstoff der zu waschenden Zeuge ist. Saponinlösung kann keine schädliche Wirkung dieser Art hervorbringen; die bis jetzt wohlfeilste Form, in welcher wir uns Saponinlösung verschaffen können, eine Abkochung der Seifenkrautwurzel, ist daher zum Waschen wollener und seidener Zeuge mit Recht empfohlen und auch bereits vielfach zur Anwendung gekommen. Soll sie als Hülfsmaterial bei der Schafwäsche dienen, so wird außer der Kostenrechnung noch in Anschlag zu bringen sein, in welchem Grade sie zur Entfettung der Wolle beiträgt, ob sie nicht vielleicht durch zu weit ausgedehnte entfettende Wirkung mehr Nachtheil als Vortheil bringt. — Bei der Behandlung mit gasförmiger Salzsäure oder rauchender Salpetersäure zerfällt das Saponin in Zucker und Sapogenin, $C_{14} H_{22} O_4$, weiße, schwer lösliche Krystalle.

§. 219. Das Quercitrin, $C_{33} H_{30} O_{17}$, im Quercitron (der aus Nordamerika eingeführten Rinde von Quercus tinctoria, außerdem in den Blüthen der Roßkastanien und in den chinesischen Gelbbeeren enthalten, wird aus Quercitron dargestellt, indem man aus dem weingeistigen Extracte der pulverisirten Rinde den Gerbstoff zuerst durch Leim entfernt, aus dem Filtrate den Weingeist abdestillirt und die ausgeschiedenen Krystalle aus alkoholischer Lösung unter Zusatz von Wasser umkrystallisirt. Kleine chromgelb gefärbte geruchlose, bitter schmeckende Krystalle, in 4 Theilen Alkohol, wenig in kaltem Wasser und Aether, in 425 Theilen heißen Wassers löslich. Die Lösung färbt sich mit Eisenoxydsalzen intensiv dunkelgrün. Mit verdünnten Mineralsäuren gekocht spaltet es sich in Isodulcit und Quercetin, $C_{27} H_{18} O_{12}$, welches auch in der Natur fertig gebildet vorkommt, so in Calluna vulgaris, im Thee, in der Wurzel- und Stammrinde des Apfelbaums und in anderen

Pflanzen. Es stellt ein gelbes Krystallpulver dar, welches unter theilweiser Zersetzung in großen gelben Nadeln sublimirt, in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich ist; von schmelzendem Kalihydrat wird es in Phloroglucin und Quercetinsäure, $C_{15}H_{10}O_7$, gespalten. — Dem Quercitrin sehr ähnlich ist das in den Blättern der Raute (Ruta graveolens) und in den Kappern, den Blüthenknospen von Capparis spinosa vorkommende Rutin, welches durch Säuren in Quercetin und einen nicht gährungsfähigen Zucker gespalten wird.

Das Frangulin, $C_{20}H_{20}O_{10}$, kommt vor in der Rinde, den Beeren und Samen von Rhamnus Frangula und in der Rinde und den Samen von Rhamnus cathartica. Zu seiner Darstellung zieht man die Rinde mit Natronlauge aus, fällt mit Salzsäure, wäscht und trocknet den Niederschlag und zieht aus diesem mit Chloroform das Frangulin aus. Es bildet eine gelbe krystallinische Masse, die bei 226° schmilzt, in kaltem Wasser unlöslich, in heißem Wasser und kaltem Alkohol schwer, in heißem Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich ist; in Ammoniak und wässerigen Alkalien löst es sich mit Purpurfarbe. Mit Säuren giebt es Zucker und Frangulinsäure, $C_{14}H_{10}O_5 + H_2O$.

Die Ruberythrinsäure, $C_{20}H_{22}O_{11}$, findet sich im Krapp (der Wurzel von Rubia tinctorum). Zu ihrer Darstellung fällt man den heißen wässerigen Auszug der Krappwurzel mit Bleizuckerlösung und setzt zum Filtrat basisch essigsaures Blei, wodurch das unreine Bleisalz der Säure niedergeschlagen wird; durch Zersetzung desselben mit Schwefelwasserstoff wird sie frei und bleibt zwar von dem entstandenen Schwefelblei mechanisch gebunden, geht aber durch Auskochen des letzteren mit Alkohol in die alkoholische Lösung über, durch nochmaliges Binden an Blei und wiederholte Zersetzung dieser Verbindung mittelst Schwefelwasserstoff ꝛc. erhält man sie rein. Die Säure krystallisirt in gelben seidenglänzenden Prismen, ist wenig in kaltem, leicht in kochendem Alkohol löslich, ebenso in Aether. In wässerigen Alkalien löst sie sich mit blutrother Farbe; die wässerige Lösung wird von Barytwasser kirschroth, von basisch essigsaurem Blei, desgleichen von Alaun nach Zusatz von Ammoniak zinnoberroth gefällt. Beim Kochen der alkalischen Lösung färbt sich dieselbe purpurroth, Säuren fällen dann daraus Alizarin; letzteres bildet sich auch neben Zucker beim Kochen der Ruberythrinsäure mit verdünnten Säuren und Alkalien sowie durch Einwirkung eines im Krapp enthaltenen Fermentes.

Das Arbutin, $C_{12}H_{16}O_7$, in den Blättern von Arbutus uvae ursi und Pyrola umbellata, krystallinisch und durch bittern Geschmack ausgezeichnet, spaltet sich durch Emulsinlösung und beim Kochen mit verdünnten Säuren in Zucker und Hydrochinon.

Das Ononin, $C_{30}H_{34}O_{13}$, in der Wurzel von Ononis spinosa, spaltet sich durch Kochen mit Barytwasser in Ameisensäure und Onospin, $C_{29}H_{34}O_{12}$, letzteres durch Kochen mit wässerigen Alkalien in Ononetin, $C_{28}H_{21}O_6$, und Zucker.

Das Daphnin, $C_{31}H_{34}O_{19} + 4H_2O$, in der Rinde von

Daphne alpina und D. mezereum, giebt mit Emulsinlösung oder verdünnten Säuren Zucker und Daphnetin, $C_{19} H_{14} O_9$.

Auch die schon beim Rhodanallyl (§. 178) erwähnte Myronsäure, $C_{10} H_{19} NS_2 O_{10}$, gehört zu den Glykosiden. Sie wird aus den schwarzen Senfsamen erhalten, indem man das Pulver derselben zuerst mit Alkohol auskocht und den Rückstand mit Wasser auszieht; sie bildet kleine seidenglänzende, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln.

In der Jalappenwurzel finden sich zwei Glykoside, das Convolvulin, $C_{31} H_{50} O_{16}$, und das Jalappin, $C_{31} H_{56} O_{16}$. — Die Wurzelrinde von Chiococca racemosa enthält Caïncin, $C_{40} H_{64} O_{10}$. — In der Chinarinde, besonders in der falschen (China nova), ist Chinovin, $C_{30} H_{48} O_8$, enthalten; auch in der Tormentillwurzel ist es gefunden. Dasselbe zerfällt durch Salzsäuregas oder Natriumamalgam in einen Zucker und Chinovasäure, $C_{24} H_{38} O_4$.

Das Pinipikrin, $C_{22} H_{36} O_{11}$, ein amorphes stark bitteres Glykosid, ist in den Nadeln von Pinus silvestris und den grünen Theilen von Thuja occidentalis; spaltet sich durch Kochen mit wässerigen Säuren in das leicht verharzende flüchtigölige Ericinol, $C_{10} H_{16} O$, und Zucker.

§. 220. Die Carminsäure, $C_{17} H_{18} O_{10}$, der färbende Bestandtheil des Carmins, findet sich in den Blüthen von Monorda didyma, ist aber besonders ein Erzeugniß verschiedener Schildlausarten, von welchen namentlich die auf gewissen Cactus-Species lebende Coccus Cacti durch Farbstoffgehalt sich auszeichnet. Die getrockneten Weibchen dieser in allen heißen Klimaten gedeihenden Thiere kommen unter dem Namen Cochenille in den Handel. Wegen ihrer Kleinheit (50,000 wiegen nur ungefähr 1 Pfund) und wegen des undeutlichen Hervortretens der Körperorgane hat man sie früher für eine Art Früchte gehalten und daher grana benannt. Wenn man in den Körper des frischen Thieres, nachdem der dasselbe bedeckende weiße Staub mit Aether abgewaschen ist, einschneidet, so fließt ein wenig purpurrothe Flüssigkeit aus, in welcher man durch das Mikroskop rothe Kügelchen um einen größeren Körper herum liegend und in einer farblosen Flüssigkeit schwimmend sieht. Zur Reindarstellung der Carminsäure wird Cochenille mit dem 40fachen Gewichte Wasser gekocht, das Filtrat mit schwach angesäuerter Bleizuckerlösung vermischt, der Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit derselben Procedur nochmals unterworfen, die von der zweiten Schwefelbleifällung abfiltrirte Lösung im Vacuum über Schwefelsäure verdampft, $^7/_8$ des Rückstandes in kochendem absolutem Alkohol, das übrige in Wasser gelöst, letztere Lösung mit Bleizucker gefällt. Der so entstandene Bleiniederschlag wird mit jener alkoholischen Lösung digerirt, die klare Flüssigkeit, nachdem sie von der durch Zusatz von Aether hervorgebrachten Fällung abfiltrirt ist, im Vacuum verdunstet. Die so gereinigte Carminsäure ist eine zerreibliche, purpurbraune, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether wenig lösliche Masse, deren wässerige Lösung schwach sauer reagirt und mit alkalischen Erden purpurfarbene Niederschläge giebt. Besonders schön carminroth ist der auf Zusatz von Ammoniak durch

Alaun gefällte Carminlack, und prächtig scharlach gefärbt die durch Zinnsolution hervorgebrachte Fällung. — Die Weibchen der auf der Quercus coccifera in Südeuropa lebenden Coccus Ilicis kommen unter dem Namen **Kermes** oder **Kermesbeeren** in den Handel, und enthalten wahrscheinlich gleichfalls Carminsäure als färbenden Bestandtheil. — Mit verdünnter Schwefelsäure spaltet sich die Carminsäure in einen nicht gährungsfähigen Zucker und **Carminroth**, $C_{11} H_{12} O_7$, eine glänzende, purpurrothe, in Wasser und Alkohol mit rother Farbe lösliche Masse.

Das **Glycyrrhizin** (Süßholzzucker), $C_{27} H_{36} O_9$, ist der süßschmeckende Bestandtheil des Süßholzes, d. i. der Wurzel der im südlichen Europa wachsenden Glycyrrhiza glabra und echinata. Der eingedampfte Wasserauszug des Süßholzes ist im gewöhnlichen Leben bekannt unter dem Namen Lakritzen (succus liquiritiae). Um es darzustellen, fällt man den heiß bereiteten wässerigen Auszug der Süßholzwurzel mit Bleiessig, zersetzt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff, kocht auf, filtrirt, verdampft und löst den Rückstand wiederholt in absolutem Alkohol. So erhält man das Glycyrrhizin als amorphe gelblichweiße Masse, welche sich mit Basen zu Salzen verbindet, bei 200° schmilzt, in Alkohol und kochendem Wasser leicht löslich ist; es reagirt sauer. Mit verdünnten Säuren giebt es Zucker und amorphes harzartiges **Glycyrrhetin**, $C_{18} H_{26} O_4$.

In den Wurzeln von Helleborus niger findet sich das narkotisch giftige **Helleborein**, $C_{26} H_{44} O_{15}$, in derjenigen von Helleborus viridis das **Helleborin**, $C_{36} H_{42} O_6$. — Die früher zu den Alkaloïden gerechneten höchst giftigen Stoffe, welche sich aus der Digitalis purpurea darstellen lassen, gehören aller Wahrscheinlichkeit nach ebenfalls zu den Glykosiden. Man unterscheidet drei verschiedene Körper unter diesen, das krystallinische **Digitalin**, das amorphe **Digitaleïn** und eine als substance inerte bezeichnete krystallinische Verbindung. Alle drei können aus den Digitalisblättern erhalten und von einander getrennt werden. Ihre giftige Wirkung übertrifft diejenige der Blätter außerordentlich, das Digitalin soll 60mal stärker wirken. Ob diese Körper wirklich reine Verbindungen sind, muß vorläufig noch dahingestellt bleiben. Das Digitalin soll sich durch Säuren in Zucker und **Digitalretin** spalten lassen, würde danach also mit Recht den Glykosiden beizuzählen sein.

Die Gerbsäuren.

§. 221. In vielen Rinden, Hölzern, krankhaften (namentlich durch Insektenstiche hervorgebrachten) Mißbildungen, ferner in manchen Wurzeln, Blättern und Früchten, also in den verschiedensten Pflanzenorganen, finden sich eigenthümliche Stoffe, welche bei unzweideutig sauren Eigenschaften doch nur in beschränkterem Sinne die Rolle von eigentlichen Pflanzensäuren für die organische Stoffbildung in der lebenden Pflanzenzelle übernehmen. Es ist vielmehr wahrscheinlich, daß diese Verbindungen

überall, wo sie vorkommen, außer Connex mit den eigentlich vitalen Vorgängen stehen: denn nach ihren chemischen Eigenschaften vertragen sie sich nicht mit dem Eiweiß und anderen Stoffen, von welchen wir wissen, daß wesentlich durch ihre Mitwirkung der den Lebensvorgängen dienende Stoffumsatz vermittelt wird. Auch finden wir sie entweder in Organen, welche selbst als abgestorben oder als Ablagerungsorte für verbrauchte, des Dienstes für die lebendige Stoffmetamorphose nicht mehr fähige, Zersetzungsprodukte organischer Verbindungen anzusehen sind, z. B. in den äußeren Rindenschichten, oder wenn sie mitten zwischen lebensthätigen Zellgeweben, z. B. in der inneren Rindenschicht oder in den Blättern auftreten, so läßt sich annehmen, daß ihr Vorkommen hier auf die Gefäße oder überhaupt diejenigen Elementarorgane beschränkt sei, deren Entwickelung oder Wachsthum schon abgeschlossen ist. Mag nun ihre Bedeutung für die lebende Pflanze sein, welche sie will, so verdienen diese Stoffe schon wegen ihres so allgemeinen und häufig sehr reichlichen Vorkommens, und wegen ihrer umfangreichen technischen Anwendung die größte Beachtung, und für uns um so mehr, als ihre Gewinnung eine sehr wichtige Aufgabe der Forstcultur ist, und auch der eigentliche Landwirth darauf bedacht sein muß, einzelne Pflanzen in das Bereich seiner Produktion mit hineinzuziehen, welche wegen ihres reichlichen Gehaltes an solchen Stoffen vielleicht unter geeigneten Bodenverhältnissen auch die landwirthschaftliche Cultur lohnen möchten. Von ihrer Anwendung in der Gerberei nennt man sie **Gerbstoffe**, oder wegen ihrer zugleich sauren Eigenschaften **Gerbsäuren**. Diese eben erwähnte Benutzung derselben gründet sich darauf, daß sie, indem sie sich mit der thierischen Haut chemisch verbinden, diese in Leder verwandeln. Auch mit dem Leim und den Eiweißstoffen geben sie unlösliche, der Fäulniß in einem gewissen Grade widerstehende Verbindungen. Die Gerbstoffe zeichnen sich ferner aus durch herben, zusammenziehenden Geschmack, welcher zugleich auf die arzneiliche, nämlich adstringirende Wirkung derselben hindeutet. Sie sind unkrystallisirbar; in Wasser, zum Theil auch in Alkohol und Aether löslich; lassen sich nicht unzersetzt verflüchtigen, liefern aber bei der Destillation Brenzsäuren. Durch Oxydation, desgleichen durch eigenthümliche Fermentation, auch durch Säuren und Alkalien zerfallen sie in einfacher zusammengesetzte krystallisirbare Säuren, welche für jede Art von Gerbstoff besondere sind. Mit Eisenoxydsalzen geben sie charakteristische Färbungen, welche man früher zur genaueren Unterscheidung der einzelnen Gerbstoffe benutzte, indem man sie zusammengruppirte, je nachdem sie mit Eisenoxydsalzen schwarzblaue, graue oder grüne Färbungen hervorbringen. Diese Gruppirung hat keinen Werth mehr, seitdem man weiß, daß sie auf zum Theil zufälligen Modificationen beruht. In Bezug auf den Namen **Tannin**, welchen der Gerbstoff führt, ist noch zu bemerken, daß er sich auf die Benutzung der Tannenrinde als Gerbmaterial (tannare, mit Tannenrinde gerben) bezieht. Denselben Namen benutzt man auch zur Bezeichnung der Verbindungen der Gerbsäuren, die **Tannate** genannt werden. Erst nach und nach ist man auf die große Mannigfaltigkeit und zum Theil wesentliche Verschiedenheit in der Zu-

sammensetzung und sonstigen chemischen Natur der Gerbsäurearten aufmerksam geworden. Es haben aber noch nicht alle eine gründliche Untersuchung erfahren, was hauptsächlich in der Schwierigkeit ihrer Reindarstellung und in ihrer Leichtveränderlichkeit zu suchen ist. Von den meisten steht es fest, daß sie zu den Glykosiden zu rechnen sind. Am genauesten kennen wir die Gallusgerbsäure mit ihren Zersetzungsprodukten. Ihr wird daher auch für unseren Zweck eine ausführlichere Betrachtung zu widmen sein, indem wir uns, was die übrigen Gerbsäuren betrifft, mehr auf die nähere Bezeichnung ihres Vorkommens und ihrer technischen Beziehungen beschränken.

§. 222. Die Gallusgerbsäure, Tannin, $C_{27}H_{22}O_{17}$, ist in den Galläpfeln, d. i. in den durch den Stich der Gallwespe (Cynips folii quercus) auf den Blättern und jungen Zweigen der Färbereiche (Quercus infectoria) hervorgebrachten Auswüchsen enthalten. Auch der Gerbstoff des Sumachs, der zerstampften Blätter und jungen Zweige verschiedener Rhus-Arten, besonders Rhus coriaria, sowie der Gerbstoff des grünen Thees scheinen mit ihr identisch zu sein. Das Weibchen der Gallwespe verwundet mit seiner Legröhre die Oberhaut der jungen Zweige und Blätter, auch wohl der Eichelkelche (wodurch die Knoppern entstehen), und legt ein Ei in jede Wunde. Diese überwächst mit einer kugeligen Wucherung, innerhalb deren sich das Ei zur Made entwickelt, welche, ehe sie zu einer weiteren Entwickelung übergeht, den Gallapfel durchbohrt und aus ihm herauskriecht. Am besten, d. h. am gerbstoffreichsten, sind die asiatischen Galläpfel, besonders die chinesischen, und unter ihnen haben wieder diejenigen den Vorzug, welche vor dem Auskriechen der Made gesammelt sind; sie sind kleiner, dichter, weniger schwammig und dunkler gefärbt als die bereits durchbohrten. Ihr Gerbstoffgehalt beträgt bis zu 75 Procent. Die aus dem südlichen Europa stammenden, durch den Stich anderer Gallwespen erzeugten Galläpfel haben keine höckerige, sondern eine glatte Oberfläche und sind von geringerem Werthe. Die beim Trocknen zusammenschrumpfenden deutschen Galläpfel, von den Blättern unserer einheimischen Eichen, haben nicht mehr Gerbstoff wie die Eichenblätter.

Zur Darstellung des Gallusgerbstoffes bedient man sich am besten des von Pelouze zuerst angewandten Verfahrens, welches auf dem Princip der Deplacirung oder Verdrängung beruht und zugleich die oxydirende Einwirkung der Luft ausschließt, auch die Verunreinigung der sich bildenden Gerbstoffauflösung mit anderen den Gerbstoff in den Galläpfeln begleitenden löslichen Substanzen verhütet. Als Auflösungsmittel dient gewöhnlicher Schwefeläther, dessen Wassergehalt genügt, aus dem Galläpfelpulver, welches von dem Aether durchtränkt wird, den Gerbstoff aufzulösen, während der Aether diese Auflösung einhüllt und einige anderweitige Bestandtheile aus den Galläpfeln aufnimmt, welche bei Anwendung von reinem Wasser in dieses mit übergegangen sein würden. Die Extraction wird mit Hülfe eines Glascylinders bewirkt, welcher sich nach unten trichterförmig verengt und oben durch einen Kork- oder eingeschliffenen Glasstöpsel verschlossen werden kann; der untere Theil mündet

in eine untergesetzte Glasflasche. Nachdem die untere Oeffnung des Cylinders mit etwas Baumwolle verstopft ist, füllt man denselben bis zu $^3/_4$ der Höhe mit dem feinen Galläpfelpulver, tränkt dieses mit Aether, gießt den übrigen Raum des Cylinders noch voll Aether und verschließt dann die obere Mündung luftdicht, so daß der Aether verhindert ist abzufließen; erst nach einiger Zeit, wenn nämlich die Auflösung des Gerbstoffes innerhalb des Galläpfelpulvers erfolgt ist, lüftet man den Kork, so daß nun die Flüssigkeit langsam in die untergesetzte Flasche abfließen kann. Der in der Flasche sich ansammelnde Aether theilt sich in zwei Schichten, von welchen die untere eine syrupdicke wässerige Gerbsäurelösung ist, welche neben dem Gerbstoff nur ein wenig Aether aufgelöst enthält; die obere besteht aus Aether, in welchem sich nur wenig Gerbstoff, außerdem aber etwas Gallussäure, Farbstoff und einige andere Bestandtheile der Galläpfel gelöst befinden. Das Aufgießen neuen Aethers auf das Galläpfelpulver wird so oft wiederholt, als sich die unten ablaufende Flüssigkeit noch in zwei Schichten theilt. Es findet bei dem Hindurchsickern des Aethers durch das Galläpfelpulver nicht nur eine einfache Auflösung der löslichen Stoffe und ein Abfließen des Gelösten statt, sondern der von oben herabkommende Aether drängt aus den Theilen des Galläpfelpulvers, mit welchen er auf seinem Wege in Berührung kommt, die daselbst schon vorher gebildete Auflösung vor sich her, verdrängt oder deplacirt sie, weshalb die ganze Procedur eine Verdrängungsoperation heißt. Bei jeder Auswaschung eines Filterinhaltes, beim Decken des Zuckers und vielen ähnlichen Arbeiten findet dasselbe Princip Anwendung. Die am Boden der Flasche angesammelte syrupsdicke Gerbsäurelösung wird, nachdem die darüberstehende Aetherschicht entfernt ist, im luftleeren Raume neben Schwefelsäure zur Trockne abgedampft: Die Gerbsäure bleibt als unkrystallinische, poröse zerreibliche Masse zurück; sie ist in der Regel schwach gelblich gefärbt, zuweilen auch ganz farblos. Um sie von der kleinen Menge Aether, welche sie hartnäckig zurückhält, zu befreien, löst man sie nochmals in wenig Wasser und verdampft die Auflösung wieder im Vacuum. Die so gewonnene Gerbsäure enthält nur 1 Proc. fremde Beimengungen. — Statt Aether wendet man zum Ausziehen der Galläpfel auch ein Gemisch von Aether mit Alkohol an. Auch durch einfaches Ausziehen von Galläpfelpulver mit Wasser erhält man eine Gerbsäurelösung, welche Galläpfeltinktur heißt, und als Reagens oder zu anderen Zwecken, wo die Gerbsäure nicht vollkommen rein zu sein braucht, angewandt werden kann.

Eigenschaften. Die Gerbsäure zeigt selbst unter dem Mikroskope keine Spur von Krystallisation. Sie ist im reinen Zustande vollkommen farblos, in der Regel ist sie jedoch etwas gelb gefärbt, und diese Farbe wird an der Luft und unter dem Einflusse des Lichtes noch dunkler. In Wasser ist sie leicht löslich, ihre Löslichkeit wird aber durch Gegenwart von Alkali-Salzen sehr vermindert, so daß sie durch Zusatz von essigsaurem Kalium, Kochsalz ꝛc. aus der wässerigen Lösung wieder abgeschieden werden kann; auch in Alkohol und wasserfreiem Aether ist sie

löslich, aber nicht in fetten und ätherischen Oelen. Die wässerige Lösung röthet Lackmuspapier und besitzt einen stark adstringirenden Geschmack; bei Abschluß der Luft läßt sie sich lange Zeit unverändert aufbewahren. Nach seinem allgemeinen chemischen Verhalten ist der Gallus-Gerbstoff eine dreibasische Säure; durch stärkere Mineralsäuren wird er aus seinen Lösungen gefällt. Mit den übrigen Gerbstoffarten hat er ferner die Eigenschaft gemein, die löslichen eiweiß- und leimartigen Verbindungen zu fällen, und mit den unlöslichen (Muskelfaser, thierische Haut, Blase ꝛc.) sich so zu verbinden, daß diese ihn aus seiner wässerigen Auflösung vollständig sich aneignen, und dadurch in ihren Eigenschaften wesentliche Veränderungen erleiden. Der Niederschlag, welchen Gerbsäure in einer Leimauflösung hervorbringt, ist, so lange die Gerbsäure nicht im Ueberschuß zugesetzt wurde, weiß und undurchsichtig und verschwindet beim Erwärmen der Flüssigkeit; bei überschüssiger Gerbsäure aber ist er grau und ballt sich zu einer lederartigen elastischen Masse zusammen — Die Salze der Gerbsäure mit Alkalien sind in Wasser löslich und schmecken adstringirend, fällen aber nicht die Leimlösung; ihre Lösungen färben sich an der Luft bald braun und zersetzen sich; die neutralen Erd- und Metallsalze sind unlöslich. Unter den letztern sind einige, welche mit zur Charakterisirung der Gallusgerbsäure dienen, und daher besonders Beachtung verdienen: namentlich die Niederschläge, welche sie mit Eisenoxydsalzen und Brechweinsteinlösung giebt. Werden concentrirte Lösungen von Eisenoxydulsalzen und Gerbsäure vermischt, so bildet sich ein weißer gelatinöser Niederschlag, welcher in überschüssigem Wasser löslich ist, daher in verdünnten Lösungen überhaupt gar nicht entsteht. Eisenoxydlösungen werden aber durch Gallusgerbsäure schwarzblau gefärbt, und bei überschüssig zugesetzter Gerbsäure bildet sich ein Niederschlag, welcher aus einer Verbindung von Gerbsäure mit Eisenoxyd und Eisenoxydul (letzteres durch partielle Reduction des Eisenoxydes entstanden) besteht. Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn ein Eisenoxydulsalz mit Gerbsäure vermischt dem oxydirenden Einflusse der Luft ausgesetzt wird. Der Niederschlag ist, wenn er in verdünnter Lösung sich bildet, so fein vertheilt, daß er lange suspendirt bleibt und die einzelnen Theilchen sich nicht deutlich unterscheiden lassen; dabei ist er so intensiv gefärbt, daß sich mittelst Gerbsäure noch äußerst kleine Mengen von aufgelöstem Eisenoxyd unterscheiden lassen. Die Flüssigkeit, aus welcher sich der Niederschlag des gerbsauren Eisenoxyd-oxyduls abgesetzt hat, ist dunkelgrün gefärbt. Wird der durch überschüssige Gerbsäure bewirkte Niederschlag gekocht, so wird das Eisenoxyd auf Kosten der Gerbsäure vollständig zu Eisenoxydul reducirt, und die Flüssigkeit wird unter Entweichung von Kohlensäure farblos. Das gerbsaure Eisenoxyd-oxydul ist der eigentlich färbende Bestandtheil der gewöhnlichen Tinte, welche man durch Vermischen einer Eisenvitriollösung mit Galläpfelextract und durch Zusatz von arabischem Gummi bereitet. Letzteres dient dazu, das Fließen der Tinte auf dem Papier zu verhindern und den gefärbten Niederschlag suspendirt zu erhalten. Die häufig saure Beschaffenheit dieser Tinte beeinträchtigt ihren Werth beim Gebrauche von Stahlfedern sehr. Aus

diesem Grunde haben andere Tinten eine große Verbreitung gefunden, so z. B. die Chromtinte, welche durch Zusatz von gelbem chromsaurem Kalium zu einer Blauholzabkochung erhalten wird; die sehr verbreitete Alizarintinte enthält gerbsaures Eisenoxydoxyd in Oxalsäure gelöst und Indigolösung; als Conservirungsmittel, um das Schimmeln und überhaupt die Zersetzung der Tinten zu verhindern, wendet man sehr häufig Holzgeist an. Eine höchst wichtige Anwendung macht man von den Galläpfeln in der Färberei: um nämlich mittelst ihres Gerbstoffes auf Garnen und Zeugen, welche mit Eisensalzen angebeizt sind, schwarze oder schwarzgraue Farben und andere dunkle Farben-Nüancen hervorzubringen. — Mit Brechweinsteinlösung giebt die Gallusgerbsäure einen weißen gelatinösen Niederschlag. Endlich ist noch das Verhalten der Gerbsäure gegen Pflanzenalkaloïde hervorzuheben, sofern nämlich eine Gerbsäureauflösung mit den meisten derselben Niederschläge giebt, welche in Wasser schwer löslich, aber löslich in freien Säuren, selbst in Essigsäure, sind. Es können daher diese Niederschläge nur dann entstehen, wenn die Flüssigkeit, in welcher sich das Pflanzenalkaloïd gelöst befindet, vorher genau neutralisirt worden war.

§. 223. Zersetzungen der Gerbsäure. Während bisher allgemein angenommen wurde, daß die Gallusgerbsäure durch Einwirkung von Säuren und Alkalien, sowie durch einen besonderen Gährungsproceß in Gallussäure und Zucker gespalten würde, gelang es zuerst Schiff, eine ganz reine Gallusgerbsäure herzustellen, welche durch die genannten Agentien nicht in Gallussäure und Zucker zerlegt, sondern nur in Gallussäure verwandelt wurde. Darnach haben wir die Gallusgerbsäure nicht als ein Glykosid anzusehen, sondern vielleicht als Digallussäure, $C_{14} H_{10} O_9$. Diese Umsetzung kann man am besten an einer verdünnten Gerbsäurelösung beobachten, indem diese unter Absorption von Sauerstoff aus der umgebenden Luft und unter Freiwerdung eines der absorbirten Sauerstoffmenge gleichen Volums Kohlensäure sich trübt, und allmälig Krystalle von Gallussäure ausgeschieden werden. Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie in Rufigallussäure verwandelt. — Wird die Gallusgerbsäure auf 210—215° erhitzt, so liefert sie Kohlensäure und Pyrogallussäure, im Rückstande findet sich Gallhuminsäure (Melangallussäure), $C_6 H_4 O_2$; letztere Verbindung entsteht allein beim schnellen Erhitzen der Gerbsäure auf 250°. — Beim Schimmeln eines Galläpfelextractes an der Luft bildet sich neben Gallussäure die Ellagsäure, $C_{14} H_6 O_8 + 2 H_2 O$, welche auch in der Tormentillwurzel fertig gebildet vorhanden ist. Die Bezoarsteine, worunter man bekanntlich gewisse Darmconcretionen pflanzenfressender Thiere versteht, welche im Oriente wegen ihrer Heilkräfte hochgeschätzt sind, bestehen häufig zum größten Theile aus Ellagsäure. Die reine Ellagsäure ist ein blaßgelbes, aus mikroskopischen Krystallen bestehendes, geruch- und geschmackloses, in Wasser und Alkohol sehr wenig, in Aether gar nicht lösliches Pulver. Von Kalilösung wird sie mit safrangelber Farbe gelöst; die Auflösung färbt sich an der Luft dunkler, indem die Ellagsäure zerstört wird. Beim Erhitzen wird sie verkohlt und partiell sublimirt, ohne

zu schmelzen. Gegen Eisensalze verhält sie sich ähnlich der Gerbsäure und Gallussäure.

§. 224. Die übrigen Gerbsäuren sind zum Theil noch sehr ungenügend bekannt. Von ihnen verdienen besondere Erwähnung:

Die Catechugerbsäure von noch unbekannter Zusammensetzung. Sie findet sich im Catechu, dem eingedickten Extracte von Acacia Catechu, Areca Catechu und Nauclea Gambir (aus Ostindien). Sie ist der Gallusgerbsäure sehr ähnlich, giebt mit Eisenoxydsalzen aber einen schmutziggrünen Niederschlag. Mit Brechweinsteinlösung giebt sie keinen Niederschlag, fällt aber Leim und die Proteïnstoffe; läßt sich nicht in Gallussäure verwandeln. — Mit ihr zusammen kommt vor das Catechin oder die Catechusäure, $C_{18} H_{12} O_5$; ist wahrscheinlich auch im Kino und im Waldmeister enthalten. Farblose, etwas bitter und adstringirend schmeckende Nadeln, die bei 217° schmelzen. Färbt sich an der Luft röthlich, dann braun; reducirt die edlen Metalle aus den Lösungen ihrer Salze, giebt beim Erhitzen Kohlensäure, Kohlenoxyd und Brenzcatechin, mit schmelzendem Kalihydrat Protocatechusäure und Phloroglucin.

Die Kinogerbsäure bildet den Hauptbestandtheil des Kino, ein sprödes Extract aus Coccoloba uvifera (Westindien) und Pterocarpus erinaceus (Afrika). Sie färbt Eisenoxydsalze schwarzgrün und liefert mit Kalihydrat geschmolzen Phloroglucin.

Die Moringerbsäure, $C_{13} H_{10} O_6 + H_2 O$, ist neben morinsaurem Calcium im Gelbholze (dem Holze von Morus tinctoria) enthalten, und befindet sich besonders reichlich und relativ rein in der Mitte großer Blöcke dieses Holzes als rothgelbe Ablagerung. Aus dem heißen concentrirten wässerigen Auszuge des Holzes scheidet sich beim Erkalten morinsaures Calcium ab, durch ferneres Verdampfen der Lösung erhält man die Moringerbsäure, und reinigt sie durch Umkrystallisiren aus heißer wässeriger, zuletzt salzsäurehaltiger Lösung. Hellgelbes aus mikroskopischen Krystallen bestehendes Pulver von süßlich adstringirendem Geschmack, in 2 Theilen kochendem, 6,5 kaltem Wassers, leicht in Alkohol und Aether löslich. Die Lösung giebt mit Eisenoxydulsalzen einen schwarzgrünen Niederschlag. Sie schmilzt bei 200°; bei stärkerem Erhitzen zerfällt sie in Kohlensäure, Carbolsäure und Brenzcatechin. Mit Zink und Schwefelsäure behandelt giebt sie Phloroglucin und Machromin, $C_{14} H_{10} O_5$, farblose, flimmernde Krystalle, die sich durch Licht und Luft dunkelblau färben. — Aus dem heiß bereiteten, durch Abdampfen gehörig concentrirten und filtrirten wässerigen Auszuge des Gelbholzes scheidet sich nach dem Erkalten das Calciumsalz der Morinsäure (Morin), $C_{12} H_8 O_5$, als schwefelgelbes krystallinisches Pulver ab. Die daraus durch Oxalsäure frei gemachte Säure bildet, aus Alkohol krystallisirt, farblose glänzende Nadeln, färbt sich aber an der Luft besonders durch Aufnahme von Ammoniak gelb. In Alkohol und Aether ist sie leicht, in heißem Wasser wenig, in kaltem fast gar nicht löslich; wird durch Natriumamalgam und schmelzendes Kalihydrat in Phloroglucin übergeführt.

Chinagerbsäure. Die Chinarinden enthalten diesen Gerbstoff, welcher in ihnen zum Theil mit Chinin und Cinchonin verbunden ist. Wird die Rinde mit salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen, und das Extract mit Magnesia gekocht, so enthält der Niederschlag, welcher entsteht, außer der überschüssig angewandten Magnesia die China-Alkaloïde und den Gerbstoff. Er wird in Essigsäure gelöst, aus der Auflösung durch basisch essigsaures Blei der Gerbstoff gefällt, und der Bleiniederschlag durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Der so frei gemachte Gerbstoff erscheint nach dem Abdampfen schwach gelblich; ist in Wasser, Weingeist und Aether löslich, schmeckt rein zusammenziehend; fällt Eisenoxydsalze graugrün, Brechweinsteinlösung grau. Wird die wässerige Lösung des Chinagerbstoffes der Luft ausgesetzt, so absorbirt er Sauerstoff, und es scheidet sich Chinaroth, $C_{28} H_{22} O_{14}$, ab, eine rothbraune amorphe Substanz, deren alkalische Lösungen sich an der Luft tief dunkelroth färben. Auch beim Kochen der Chinagerbsäure mit verdünnten Säuren entsteht Chinaroth neben Zucker.

Die Eichenrinden-Gerbsäure ist neben etwas Gallussäure in der Rinde der Eichen enthalten, und wird daraus durch Fällung mit essigsaurem Blei und Zersetzung des Niederschlages durch Schwefelwasserstoff gewonnen. Es ist eine gelbbraune, amorphe, leicht lösliche Masse, deren Lösung sich mit Eisenchlorid tief blau färbt. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure giebt sie Zucker und das dem Chinaroth sehr ähnliche Eichenroth, welches vielleicht schon in der Eichenrinde fertig gebildet ist.

Den beiden letztgenannten Gerbsäuren sehr ähnlich verhalten sich die in der Ratanhia-Wurzel, der Farn-Wurzel und der Tormentill-Wurzel vorkommenden und nach diesen benannten Gerbsäuren. Sie alle spalten sich beim Kochen mit verdünnten Säuren in Zucker und einen dem Chinaroth und Eichenroth sehr ähnlichen Körper, die mit schmelzendem Kalihydrat Phloroglucin und Protocatechusäure geben.

Die Kaffeegerbsäure, $C_{15} H_{18} O_8$, ist im Kaffee, dem Paraguaythee (Ilex paraguayensis) und in den Wurzeln von Chiococca racemosa enthalten. Ihre Gegenwart läßt sich leicht nachweisen in dem Wasser, womit man ungeröfteten Kaffee abgewaschen oder das Pulver desselben ausgezogen hat; vollständiger jedoch läßt sie sich mit heißem Wasser ausziehen; die Abkochung wird mit basisch essigsaurem Blei versetzt, der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt; die von dem Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit im Vacuum verdunstet giebt einen Rückstand, aus welchem Weingeist die Kaffeegerbsäure löst; nach dem Verdampfen des Weingeistes stellt sie ein braunes Extract dar, welches in Wasser sehr leicht, in absolutem Alkohol schwieriger löslich ist. Die wässerige Lösung schmeckt säuerlich herbe, und färbt sich an der Luft grün unter Bildung von Viridinsäure. Alkalien färben die Auflösung rothbraun; an der Luft wird das alkalische Gemisch sehr bald intensiv grün. Die wässerige (besonders die sehr verdünnte) Lösung der Kaffeegerbsäure wird durch salpetersaures Eisenoxyd schön smaragdgrün gefärbt; sie fällt weder Brechweinsteinlösung noch Leim, wohl aber Eiweiß. Mit kochender

Kalilauge giebt sie Zucker und Kaffeesäure, mit Kalihydrat geschmolzen Protocatechusäure.

§. 225. Die Menge der Gerbsäure in den gerbstoffhaltigen Materialien. Die umfangreiche Verwendung, welche man von gerbstoffhaltigen Pflanzen oder ihren Extracten in der Gerberei, zum Färben und anderen technischen Zwecken macht, läßt eine genaue Kenntniß des Gerbstoffgehaltes der jenen Zwecken dienenden Gewächse oder pflanzlichen Produkte wünschenswerth erscheinen. Was die technischen Operationen selbst betrifft, bei welchen eine Verwendung gerbstoffhaltiger Pflanzenprodukte stattfindet, so kann hier eine nähere Beschreibung derselben nicht gegeben werden. Unser besonderes Interesse für die Gerbstoffpflanzen bezieht sich theils auf ihre Cultur oder auf ihre Ausnutzung, wenn der Boden, über welchen wir disponiren, sie uns ohne unser Zuthun gewährt, theils auf die Betheiligung des Gerbstoffes der landwirthschaftlich cultivirten Gewächse an deren Verwendung zu eigentlich landwirthschaftlichen Zwecken, also namentlich wenn sie als Futter- oder Düngermaterialien dienen sollen.

Ueber die Menge von Gerbstoff in verschiedenen Rinden, Blättern, Pflanzenextracten ꝛc. liegen zahlreiche Untersuchungen vor, deren Resultate aber oft sehr wesentlich von einander abweichen, was hauptsächlich seinen Grund in den verschiedenen dabei angewandten Methoden hat. Außerdem wird auch die Abhängigkeit des Gerbstoffgehaltes der Rinden, namentlich der Eichenrinde, von dem Alter, und die Ungleichheit in den verschiedenen Rindenschichten durch die Praxis bestätigt, wonach die Rinden jüngerer Bäume oder jüngerer Aeste den Vorzug genießen, und die inneren Rindenpartien viel höher geschätzt werden wie der borkige Theil. Folgende (Muspratt's „technischer Chemie" entnommene) Zahlen mögen wenigstens einen Ueberblick über den Gerbstoffgehalt verschiedener Materialien geben.

In 100 Theilen enthalten an Gerbstoff:

Bombay-Catechu	55,0
Bengal	44,0
Kino	75,0
Aleppo-Galläpfel	60—66
Chinesische "	59—70
Istrische "	24,0
Knoppern	30—33
Ratanhiawurzel	38,3—42,6
Beste Eichenrinde	19—21
Alte "	9—16
Junge "	15,2
Dieselbe im Frühjahr	22,0
Gambir	40,0
Fichtenrinde	5—7
Birkenrinde	1,6
Buchenrinde	2,0
Lärchenrinde	1,6

Haselnußrinde	3,0
Kastanien aus Amerika	8,0
" " Carolina	6,0
" " Frankreich	4,0
" " Spanien	0,5
Roßkastanien	2,0
Italienische Pappel	3,5
Ulmenrinde	2,9
Weidenrinde, innere	16,0
" mittlere	3,0
" Zweig-	1,4
" Trauerweide	16,0
Ellernrinde	36,0
Kirschbaum	24,0
Cornelkirsche	19,0
Hollunder	2,3
Aprikose	32,0
Granatbaum	32,0
Tormentillwurzel	46,0
Sassafraswurzelrinde	58,0
Nelkenwurzel	41,0
Dividivi	32,5—49,2
Sumach	5,0—19,1

Ueber den Gerbstoffgehalt der Hölzer, Blätter, Wurzeln, Blüthen- und Fruchtorgane wissen wir im Ganzen nur wenig. Die Extracte einzelner Hölzer dienen als gerbstoffreiches Material, z. B. das schon erwähnte Catechu; häufig sind dem Gerbstoff besondere Farbstoffe beigemengt, z. B. in dem Campecheholz das Hämatoxylin, in dem Gelbholz (von Rhus Cotinus) ein gelber Farbstoff. Bei der Verwendung der Hölzer in der Tischlerei, besonders zu Fournieren, ist der Gerbstoff oft von Wichtigkeit für die Dauerhaftigkeit des Holzes und als Ursache der charakteristischen Färbung, welche durch Beizung des Holzes, durch Licht und Luft hervorgebracht oder modificirt wird. In den Blättern ist der Gerbstoff vielleicht ebenso allgemein verbreitet wie in den Rinden und Hölzern, wovon man sich schon durch den Geschmack überzeugen kann: dieser ist deutlich adstringirend, z. B. bei den Blättern der Eiche, Buche, Ulme, Bärentraube, Rose, Granate, Preißelbeere, Heidelbeere, Brombeere, verschiedenen Erikas ꝛc. Von gerbstoffhaltigen Wurzeln geben uns Beispiele Tormentilla erecta, Geum urbanum und rivale, Polygonum bistorta, Lythrum Salicaria und viele andere. Unter den genannten ist die Tormentillwurzel mit dem besten Erfolge als Surrogat der Eichenrinde zum Ledergerben benutzt worden. Endlich die Blüthen- und Fruchtorgane betreffend, so verdienen hervorgehoben zu werden die Schoten der Hülsengewächse, die Blumenblätter vieler Labiaten, die Kerne und Hülsen der Weinbeeren.

§. 226. Die landwirthschaftlich wichtigen Beziehungen der Gerbsäuren sind oben bereits angedeutet. Es muß der näheren

Beachtung und Prüfung intelligenter Landwirthe überlassen bleiben: ob und in wie weit die landwirthschaftliche Pflanzenproduktion sich mit Erfolg auf gerbstoffreiche Gewächse ausdehnen lasse, oder wenigstens die Vegetation der im landwirthschaftlichen Sinne sterilen Bodenflächen, z. B. des Haidelandes und des Moorbodens, einer Ausbeutung in diesem Sinne fähig sei. — Eine nicht mindere Beachtung verdienen von jener Seite alle diejenigen gerbstoffhaltigen Gewächse, welche wegen ihrer adstringirenden Eigenschaften bei der Ernährung der landwirthschaftlichen Hausthiere in diätetischer Beziehung von Bedeutung sind. — Von ganz besonderem Interesse ist endlich der Gerbstoff und die aus seiner Zersetzung hervorgehenden Produkte als Bodengemengtheile. Man unterscheidet schon längst geradezu einen adstringirenden Humus, und versteht darunter die in Verwesung begriffenen Ueberreste gerbstoffhaltiger Gewächse, z. B. des Haidekrautes und des Laubes mancher Bäume, besonders der Eichen. Mit Recht wird dieser Humus als schädlich für die Vegetation aller landwirthschaftlichen Culturgewächse, allenfalls mit Ausnahme des Buchweizens, angesehen, und es gilt als allgemeine Regel: Bodenarten, welche solchen Humus enthalten, mit Hülfe von Mergel, Kalk und stark ammoniakalischem Miste culturfähig zu machen, wenn man es nicht in geeigneten Fällen vorziehen will, zu der noch energischeren Operation des Brennens der ganzen Humusdecke seine Zuflucht zu nehmen. Die Wirkung des Kalkes und ammoniakalischer Gemische muß nach dem, was wir über die zerstörenden Einwirkungen der Alkalien auf den Gerbstoff kennen, vollständig gerechtfertigt erscheinen, und wir dürfen erwarten, daß, wenn solche Mittel in dem gehörigen Umfange in Anwendung kommen, schon in kurzer Zeit das gewünschte Resultat sich herausstellt. Soll die Wirkung rasch und sicher hervortreten, so ist die Kalkdüngung am meisten zu empfehlen, und zwar eine recht starke Kalkdüngung von wenigstens 50 Ctr. auf den Magdeburger Morgen. Zu comparativen Versuchen über die Leistungen des Kalkes, wenn er als ein Mittel zur Zerstörung gerbstoffhaltiger Beimischungen im Boden dienen soll, möchten sich u. a. solche Bodenflächen eignen, welche durch die Begrenzung von Waldrändern dem Laubabfalle unterworfen sind. Der nachtheilige Einfluß, den dieser Laubabfall, besonders von Eichen, auf die Feldvegetation ausübt, ist allbekannt. — Die Benutzung von Haidekraut und adstringirendem Baumlaube als Einstreumaterial macht es nothwendig, solchen Dünger nicht zu frisch auf den Acker zu bringen, oder ihn vor seiner Aufbringung eine Zeit lang mit Kalk durchschichtet in Haufen liegen zu lassen. Wendet man diese Vorsicht an, so kann man mit Sicherheit darauf rechnen, daß nicht nur jede etwaige nachtheilige Wirkung des gerbstoffhaltigen Streumaterials mit der Zerstörung des Gerbstoffes vollständig aufgehoben werde, sondern es trägt auch solche Streu, im Vergleich zu dem, was das Stroh als Streumaterial leistet, wesentlich zur Vermehrung und Verbesserung des Düngers bei, da sie das Stroh an Stickstoffgehalt und an animalischen Stoffen, welche zur Pflanzenernährung wesentlich beitragen, übertrifft.

Payen stellte besondere Versuche über die Wirkung des Gerbstoffes

auf die Wurzeln der Pflanzen an. Er ließ Samen von Weizen, Gerste, Hafer und Mais in Berührung mit Wasser keimen, welches $^1/_{1000}$ Gerbstoff aufgelöst enthielt; die Würzelchen aller dieser Samen nahmen nach und nach eine braune Färbung an; nur wenige entwickelten sich, und diese höchst unvollkommen. Erst nachdem der Gerbstoff durch seine Vereinigung mit dem Kleber und anderen Bestandtheilen des Samens aus dem Wasser verschwunden war, entwickelten sich einige Adventivwurzeln, während die ersten Wurzeln als abgestorben angesehen werden konnten. Beim Fortschreiten in der Entwickelung der neuen Wurzeln ging auch die Entwickelung der Plumula zu einem grünen Stengel von Statten. Außerdem erweiterte er diese Versuche noch dahin, daß er mehrere bereits in destillirtem Wasser entwickelte Weizenpflänzchen, deren Wurzeln eine Länge von 3 bis 5 Centimetern erreicht hatten, in jene Gerbstoffauflösung stellte; nach 2 Tagen nahmen die Wurzeln deutlich eine bräunliche Färbung an, welche an den Spitzen viel dunkler war, und welche sich nach und nach der Flüssigkeit mittheilte. Die Stengel wurden allmälig bläßer grün, später schwach gelblich; die Entwickelung der Wurzeln hörte auf, und die der Stengel verlangsamte sich dergestalt, daß nach Verlauf von 10 Tagen ihre Länge fast um die Hälfte geringer war als diejenige, welche ähnliche Samen in bloßem destillirten Wasser erlangt hatten. In einer $^2/_{1000}$ reinen Gerbstoff enthaltenden Lösung wurden die Wurzelendigungen von gekeimten Weizenkörnern bei 15—17° Temperatur schon nach Verlauf von 24 Stunden merklich gebräunt.

In der Fähigkeit, Gerbstoff oder die aus der Verwesung desselben hervorgegangenen Produkte im Boden vertragen zu können, zeigen die Gewächse unter einander eine große Verschiedenheit. Die haidekrautartigen Pflanzen und diejenigen überhaupt, welche auf ihrem natürlichen Standorte dem Haideboden angehören, oder von welchen wir aus Erfahrung wissen, daß sie bei ihrer Cultur, z. B. in Töpfen, Haideerde verlangen, um gut zu gedeihen, bilden in dieser Beziehung gewissermaßen einen Gegensatz zu den Cerealien, Leguminosen und den anderen landwirthschaftlichen Culturgewächsen, welche in Bezug auf die Beschaffenheit der humosen Bestandtheile in ihrem Standorte die entgegengesetzten Ansprüche an den Boden machen.

V. Pflanzenstoffe von noch nicht bekannter Constitution.

§. 227. Eine große Anzahl von Verbindungen findet sich in den Pflanzen, über deren Constitution wir noch so gut wie gar nichts wissen. Ihren allgemeinen chemischen und physikalischen Eigenschaften nach lassen sie sich in verschiedene Gruppen ordnen, ohne daß dabei Rücksicht auf ihre Zusammensetzung genommen werden kann. Es sind bis jetzt nur ihre empirischen Formeln gefunden, die noch keine Schlüsse auf ihre Constitutionsformeln erlauben, und das um so weniger, als die Verhältnisse, in denen sie etwa zu Körpern von bekanntem Zusammensetzungstypus stehen, noch unerforscht sind. Es muß also der Zukunft überlassen bleiben, durch eingehendere Untersuchung mehr Licht über die eigentliche Natur dieser theilweise in physiologischer Beziehung äußerst interessanten Körper zu verbreiten. Bei der Beschreibung der einzelnen Körper ordnen wir sie zweckmäßig in die natürlichen Gruppen der Säuren, Basen, Farbstoffe ꝛc.

Erste Gruppe.

Säuren.

§. 228. Die Usninsäure, $C_{18}H_{18}O_7$, in verschiedenen Arten der Gattung Usnea, Cladonia, Parmelia, Alectoria, Ramalina enthalten, wird dargestellt, indem man die Flechten mit Kalkmilch oder Soda auszieht, und die durch Salzsäure aus der Lösung gefällte Usninsäure mittelst kochenden ätherhaltigen Alkohols umkrystallisirt. Geruch- und geschmacklose, glänzende strohgelbe Blättchen, welche in Wasser unlöslich sind, bei 202° schmelzen, und bei der trockenen Destillation außer Kohlensäure Beta-Orcin (§. 193) liefern; letzteres röthet sich durch Ammoniak an feuchter Luft sehr schnell.

Die Cetrarsäure, $C_{18}H_{16}O_8$, ist ein Bestandtheil des isländischen Mooses (Cetraria islandica), woraus sie dargestellt wird, indem man dasselbe mit starkem Alkohol unter Zusatz von etwas kohlensaurem Kalium auskocht, zur filtrirten Flüssigkeit Salzsäure gießt, den hauptsächlich aus Cetrarsäure und Lichenstearinsäure bestehenden Niederschlag aus heißem schwachen Weingeist umkrystallisirt, die Krystalle durch Waschen mit benzinhaltigem Aether von der beigemengten Lichenstearinsäure befreit,

und dann nochmals aus Alkohol umkryſtalliſirt. Farbloſe glänzende feine Kryſtallnadeln von intenſiv bitterem Geſchmack, in Waſſer faſt unlöslich, in heißem Alkohol leicht löslich, desgleichen in wäſſerigen Alkalien; dieſe alkaliſchen Löſungen ſind gelb, ſehr bitter, bräunen ſich an der Luft, indem ſich humusartige Subſtanz bildet. Das Vorkommen der Cetrarſäure in den Flechten beſchränkt ſich hauptſächlich auf die äußere feinzellige Rindenſchicht, wo ſie mit weißer Farbe durchſchimmert und daran erkannt werden kann, daß dieſe weißen Stellen in ammoniakaliſcher Luft ſich gelb färben. — Die eben genannte Lichenſtearinſäure hat die Zuſammenſetzung $C_{14} H_{24} O_3$, und bildet feine glänzende Kryſtallblättchen, die in Waſſer unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich ſind.

Die Vulpinſäure, Chryſopikrin, $C_{19} H_{14} O_5$, kommt in der ſchwediſchen Wolfsflechte, Cetraria vulpina, vor und kann aus derſelben durch Chloroform ausgezogen werden. Sie bildet gelbe, in Waſſer nicht, in Alkohol ſchwer, in Aether leicht lösliche Prismen; die alkoholiſche Löſung ſchmeckt ſehr bitter; ſchmilzt bei 110° und ſublimirt bei 120°; wird durch concentrirte Schwefelſäure hochroth gefärbt. Giebt beim Kochen mit Barythydrat Alphatoluylſäure, Oxalſäure und Methylalkohol, mit verdünnter Kalilauge Kohlenſäure, Methylalkohol und Oxatolylſäure, $C_{16} H_{16} O_3$, welche letztere in Waſſer kaum, in Alkohol leicht lösliche, bei 154° ſchmelzende Säulen bildet, die beim Kochen mit concentrirter Kalilauge in Oxalſäure und Toluol zerfallen.

§. 229. Die Mekonſäure (nach Meconium, dem Namen gewiſſer Opiumſorten benannt), $C_7 H_4 O_7$, iſt in dem Opium, überhaupt im Mohnſafte, enthalten. Man erhält ſie, indem man den weingeiſtigen Opiumauszug mit Chlorbaryum fällt, und den gereinigten Niederſchlag mit Schwefelſäure zerſetzt. Sie bildet farbloſe glänzende Blättchen mit 3 Molekülen Kryſtallwaſſer, die in kaltem Waſſer ſchwer, in heißem und in Alkohol leicht löslich ſind. Zu ihren bemerkenswertheſten Eigenſchaften gehört die blutrothe Farbe, welche ſie den Eiſenoxydſalzen ertheilt. — Beim Behandeln mit Natriumamalgam liefert ſie die amorphe zerfließliche Hydrokomenſäure, $C_7 H_{10} O_7$. Beim Erhitzen auf 220° oder beim Kochen mit Salzſäure zerfällt die Mekonſäure in Kohlenſäure und Komenſäure, $C_6 H_4 O_5$, farbloſe, harte, luftbeſtändige, ſchwerlösliche Kryſtalle von körniger Beſchaffenheit. — Wird die Komenſäure der Deſtillation unterworfen, ſo ſublimirt in glänzenden Blättchen die ſchwach ſaure, in Waſſer und Alkohol leicht lösliche, bitter ſchmeckende Pyrokomenſäure, $C_5 H_4 O_3$.

Die Chelidoninſäure, $C_7 H_4 O_6$, findet ſich im Schöllkraut, Chelidonium majus, beſonders zur Blüthezeit. Zu ihrer Darſtellung wird der gekochte und filtrirte Saft mit Salpeterſäure angeſäuert und mit ſalpeterſaurem Blei gefällt. Der Bleiniederſchlag liefert nach der Zerſetzung durch Schwefelwaſſerſtoff unreine Chelidonſäure, die durch Umkryſtalliſiren, ſowie durch Abſcheidung aus ihren Salzen gereinigt wird. Sie bildet lange glänzende Nadeln mit 1 Molekül Waſſer, die an der Luft verwittern, in Alkohol und kaltem Waſſer ſchwer, in heißem

Waſſer leicht löslich ſind. Sie iſt eine ſtarke dreibaſiſche Säure, die Eiſen und Zink unter Waſſerſtoffentwickelung auflöſt.

Zweite Gruppe.

Die Alkaloide (Baſen).

§. 230. Sertürner entdeckte 1816, daß ein von ihm gemeinſchaftlich mit Seguin 1804 im Opium aufgefundener Pflanzenſtoff, das Morphin, baſiſche Eigenſchaften beſitzt. Dieſe damals viel Aufſehen erregende Entdeckung ließ wegen der ſtark narkotiſchen Wirkungen des Morphins vermuthen, daß ähnliche Verbindungen auch in anderen narkotiſchen, überhaupt giftigen Pflanzen enthalten ſeien; die Vermuthung fand alsbald ihre Beſtätigung, indem Pelletier und Caventou in den Krähenaugen und im Sabadillſamen ſolche Pflanzenſtoffe auffanden. Man nannte ſie wegen ihrer baſiſchen Eigenſchaften Pflanzenbaſen oder Alkaloide (alkaliähnliche Stoffe). Schon vor Sertürner hatte Derosne 1803 einen kryſtalliſirbaren organiſchen Stoff, das Narkotin, im Opium gefunden; daſſelbe wurde aber erſt ſpäter als eine vom Morphin verſchiedene Verbindung mit gleichfalls baſiſchen Eigenſchaften erkannt. Nachdem Pelletier und Caventou auch in der Chinarinde Pflanzenbaſen entdeckt hatten, ſtellte es ſich immer mehr heraus, daß das Vorkommen ſolcher Verbindungen ſich nicht auf narkotiſche Pflanzen beſchränkt; man hielt aber an der Meinung feſt, daß in jeder giftigen und arzneilich ſtark wirkenden Pflanze ein oder das andere Alkaloid als der die beſondere Wirkung auf den thieriſchen Organismus bedingende Beſtandtheil enthalten ſein müſſe, und war demnächſt bemüht, auf Grund des baſiſchen Charakters und gewiſſer allgemeiner Eigenſchaften (Schwerlöslichkeit in Waſſer, Löslichkeit in Alkohol, Fällbarkeit durch Gerbſäure u. ſ. w.) dieſer Verbindungen ein überall und in jedem beſonderen Falle mit entſprechenden Modificationen anwendbares Verfahren zu ihrer Abſcheidung und Darſtellung ausfindig zu machen. So wurde auch nach und nach eine große Zahl derſelben aufgefunden und hinreichendes Material gewonnen, um ſie in ihrer Zuſammenſetzung und ihren Eigenſchaften ſowohl unter einander als mit anderen organiſchen Stoffen vergleichen zu können. Was die Zuſammenſetzung betrifft, ſo ſtellte ſich heraus, daß ſie ſich durch einen großen, meiſt zwiſchen $^2/_3$ und $^3/_4$ ihres Gewichtes betragenden Kohlenſtoffgehalt auszeichnen und ſämmtlich ſtickſtoffhaltig ſind; es lag daher nahe, einen Zuſammenhang zwiſchen dieſem Stickſtoffgehalte und ihrem baſiſchen Charakter zu vermuthen, beſonders nachdem Liebig darauf aufmerkſam gemacht hatte, daß ihr Sättigungsvermögen für Säuren von dem Stickſtoffgehalte abhängig ſei und in gar keiner Beziehung zu dem in ihnen enthaltenen Sauerſtoff ſtehe.

Der letztere fehlt bei manchen sogar ganz. Eine gewisse chemische Aehnlichkeit derselben mit dem Ammoniak wurde auch noch in anderen Beziehungen erkannt, so daß Berzelius kein Bedenken trug, die Alkaloide als gepaarte Verbindungen von Ammoniak mit stickstofffreien organischen Körpern anzusehen. Diese Ansicht fand eine große Stütze in dem Umstande, daß es gelang, allmälig auf künstliche Weise Verbindungen mit ähnlichem basischen Charakter herzustellen, die sich direct vom Ammoniak durch Vertretung von Wasserstoffatomen desselben durch Radicale ableiteten. Diese letztgenannten Verbindungen sind die Amin- und Ammoniumbasen, von denen ja bereits wiederholt die Rede war. Wenn es nun auch nach allen bisherigen Erfahrungen kaum noch zweifelhaft ist, daß auch die Pflanzenalkaloide einen ähnlichen Zusammensetzungstypus haben, so ist dies doch bis jetzt noch nicht endgültig entschieden, und es müssen daher die letzteren bis auf weiteres noch in eine besondere Gruppe vereinigt werden.

Ueber die Beziehung der in den Pflanzen vorkommenden Alkaloide zum vegetabilischen Lebensprocesse und der ihm zu Grunde liegenden chemischen Processe fehlt uns bis jetzt noch jede Kenntniß. Sie finden sich in den lebenden Pflanzen meistens an Gerbsäure oder andere organische Säuren gebunden, auch wohl in Verbindung mit unorganischen Säuren; ob ihnen aber dieselbe Bedeutung wie den unorganischen Basen als Vermittler des Stoffwechsels beigelegt werden dürfe, möchte schwer zu ermessen sein. — Was die Pflanzenorgane betrifft, in welchen sie vorzugsweise aufzusuchen sind, so gilt darüber noch, was sich von den verschiedenen Bestandtheilen der Pflanzenextracte im Allgemeinen aussagen läßt: wenn auch häufig der innere Theil der Rinden, perennirende Wurzeln, die Cotyledonen oder das Albumen der Samen als Ansammlungsherde für Alkaloide dienen, so sind es in anderen Fällen wiederum die Blätter, der saftige Theil des Stengels, Perikarpien ꝛc., es ist also kein einzelnes Organ bevorzugt. Dagegen ist in verschiedenen Pflanzenfamilien die Vertheilung der Alkaloide eine sehr ungleiche: während in der Familie der Gräser bis jetzt kein einziges gefunden ist und überhaupt von den gewöhnlichen landwirthschaftlichen Culturgewächsen, deren Erzeugnisse zu unserer Nahrung bestimmt sind, nur die Kartoffel der durch Alkaloidgehalt ausgezeichneten Solaneen-Familie angehört, sind die Euphorbiaceen, Papaveraceen, Ranunculaceen, Rubiaceen, Loganieen, Scrophularineen, Colchiceen in vielen ihrer Gattungen und Arten reiche Fundgruben zur Auffindung von Pflanzenbasen, und nicht selten ist in einer und derselben Species eine größere Zahl derselben enthalten.

§. 231. Die Abscheidung und Reindarstellung der Alkaloide, desgleichen die Trennung derselben von einander, wo mehrere neben einander vorkommen, ist zuweilen mit großen Schwierigkeiten verbunden, häufig gelingt sie jedoch sehr leicht durch Befolgung einfacher Principien. Ist die Basis flüchtig, so unterwirft man den dieselbe enthaltenden Pflanzentheil mit Wasser, welchem Aetzkalk oder ein anderes unorganisches Alkali beigemischt ist, der Destillation: das flüchtige Alkaloid, durch die stärkere Base aus einer etwaigen salzartigen Verbindung frei

gemacht, geht mit den verdichteten Wasserdämpfen in die Vorlage über; durch Sättigung des Destillates mit Schwefelsäure, Verdampfung und Behandeln des abgedampften Rückstandes mit Alkohol, erhält man das schwefelsaure Salz des Alkaloides meistens schon in reiner alkoholischer Lösung (das bei der Destillation etwa mit übergegangene Ammoniak bildet mit Schwefelsäure ein in Alkohol unlösliches Salz). Es ist darum nur noch nöthig, den Alkohol zu verdampfen, das rückständige Salz mit wässerigem Alkali zu vermischen und wiederum zu destilliren, wobei man, namentlich zu Ende der Operation, die Vorsicht anzuwenden hat, daß die Temperatur nicht höher gesteigert werde, als zur Verflüchtigung des Stoffes nothwendig ist. Sofern der Siedepunkt des Alkaloides höher liegt als derjenige des Wassers, so geht letzteres zuerst über und der letzte Theil des Destillates ist wasserfrei oder wird es bei nochmaliger Rectification. — Die nicht flüchtigen Alkaloide sind in der Pflanze gewöhnlich nicht oder nur unvollständig in löslicher Verbindungsform enthalten. Man setzt daher zu dem Wasser, welches zum Extrahiren des zuvor gehörig zerkleinerten Pflanzentheils dienen soll, etwas Schwefelsäure oder Salzsäure. Die Extraction kann nach dem Verdrängungsprincipe, also etwa in einem ähnlichen Apparate, wie er zur Darstellung der Gerbsäure aus Galläpfelpulver dient, geschehen, oder es ist dazu ein längeres Digeriren erforderlich. Das Extract versetzt man zur Fällung des Alkaloides mit einer unorganischen Basis und benutzt als solche saures kohlensaures Alkali oder Magnesia, auch wohl, wenn die Extraction mit wässeriger Salzsäure geschehen war, Kalkerde. Ist das freie Alkaloid unlöslich, so befindet es sich in dem dadurch hervorgebrachten Niederschlage. Dieser wird nach dem Auswaschen und Trocknen mit Alkohol ausgekocht; und nun handelt es sich nur noch darum, das in der alkoholischen Lösung enthaltene Alkaloid von färbenden und anderen verunreinigenden Beimengungen zu befreien. Hierzu dient gewöhnlich decalcinirte (durch Salzsäure und nachheriges Auswaschen mit Wasser von Erdsalzen befreite) Knochenkohle, indem man das zuvor an Schwefelsäure gebundene und in Wasser gelöste Alkaloid damit digerirt oder die Lösung durch Kohle filtrirt. Hierbei findet jedoch häufig ein beträchtlicher Verlust statt, da viele Alkaloide und ihre Salze von Kohle reichlich absorbirt werden. Wirkt die Kohle auf das in Wasser gelöste Alkaloid absorbirend, nicht aber auf die alkoholische Lösung, so entnimmt man hieraus ein für gewisse Fälle höchst wirksames Hülfsmittel, um kleinste Mengen eines solchen Alkaloides aus größeren Quantitäten wässeriger Gemische abzuscheiden: die wässerige Lösung wird mit Kohle digerirt, die Kohle mit reinem Wasser ausgewaschen, getrocknet und dann mit Alkohol ausgekocht. Häufig versetzt man auch den Pflanzenauszug mit neutralem oder basisch essigsaurem Blei, zersetzt den Bleiniederschlag mit Schwefelwasserstoff, und fällt erst aus der so erhaltenen Lösung das Alkaloid durch die stärkere Base. — Einzelne Alkaloide findet man am leichtesten durch Vermischen der neutralisirten Lösung mit Gallusgerbsäure; der so entstandene Niederschlag wird noch feucht mit Bleioxyd zusammengerieben, damit dieses die Gerbsäure binde und das Alkaloid durch Alkohol aus

dem Gemisch ausgezogen werden könne. Häufig benutzt man die Löslichkeit oder Unlöslichkeit eines Alkaloides in Aether, um es von begleitenden Stoffen zu trennen. In Wasser leicht lösliche nicht flüchtige Alkaloide können auch durch Phosphormolybdänsäure, mit der alle Alkaloide unlösliche Verbindungen bilden, gefällt und aus der so entstandenen Verbindung durch kohlensaures Calcium oder Baryum wieder frei gemacht werden. Wenn es sich um Nachweisung sehr kleiner Mengen von Alkaloiden handelt, wie es häufig bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen der Fall ist, kommen andere Methoden zu ihrer Reindarstellung in Anwendung, auf welche aber hier nicht näher eingegangen werden kann.

§. 232. Ueber die Eigenschaften der Alkaloide läßt sich im Allgemeinen nur wenig aussagen. Während die meisten von ihnen fest und krystallisirbar sind, bleiben einige wenige leichter flüchtige flüssig; diese letzteren haben einen äußerst starken charakteristischen Geruch, reagiren stark alkalisch und lösen sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, oft auch in Wasser. Von den festen sind nur einige in Wasser schwer löslich, die meisten aber nicht; alle lösen sich in Weingeist, größtentheils auch in Benzol, Amylalkohol und Chloroform; ihre Lösungen sind farblos, schmecken bitter und reagiren alkalisch. Sie lassen sich fast gar nicht unzersetzt sublimiren. Die meisten zeigen ein optisches Drehungsvermögen und drehen die Polarisationsebene fast alle nach links. Alle geben mit Säuren gut charakterisirte Salze. Durch gewisse Fällungsmittel werden alle Alkaloide als unlösliche Verbindungen niedergeschlagen; die meiste Anwendung finden in dieser Beziehung Gerbsäure, Phosphormolybdänsäure, Pikrinsalpetersäure, Kaliumquecksilberjodid ꝛc.; aus diesen Niederschlägen können sie durch Alkalien oder Barythydrat wieder frei gemacht und durch Lösungsmittel ausgezogen werden. Mit concentrirten Säuren geben viele höchst charakteristische Färbungen, die zu ihrer Erkennung benutzt werden.

Da in den landwirthschaftlichen Culturgewächsen Alkaloide zu den seltneren Bestandtheilen gehören, so dürfen wir uns bei der Einzelbeschreibung derselben auf diejenigen beschränken, deren Kenntniß zu einem Ueberblick über den Inhalt der organischen Chemie nicht entbehrt werden kann. Manche verdienen für den Landwirth allerdings auch noch deshalb eine gewisse besondere Beachtung, weil sie Bestandtheile von allgemein verbreiteten Pflanzen sind, und deshalb zwischen das Viehfutter kommen können.

Zu den sauerstofffreien Alkaloiden gehören das Nicotin, das Coniin und das Sparteïn.

§. 233. Das Nicotin, $C_{10} H_{14} N_2$, von Posselt und Reimann zuerst dargestellt, ist der narkotische Bestandtheil des Tabaks, in allen Theilen der zur Familie der Solaneen gehörigen Tabakspflanze (Nicotiana Tabacum), enthalten, und wahrscheinlich derjenige Stoff, von dessen specifischer Wirkung auf das Sensorium es herzuleiten ist, daß der Genuß der Tabaksblätter in den verschiedenen Formen des Rauchens, Schnupfens und Kauens zu einem sich immer allgemeiner ausbreitenden Bedürfnisse geworden ist und durch die Gewohnheit bis zur Unentbehr-

lichkeit gesteigert wird. Allgemein bekannt ist die Abhängigkeit des Werthes, welcher namentlich dem Rauchtabak beigelegt wird, von den klimatischen Verhältnissen, unter denen die Pflanze gewachsen ist; außerdem ist der Werth bedingt durch die Varietät, Bodenbeschaffenheit, Cultur und ganze Behandlung, wohin auch die mit den eingeernteten Blättern vorgenommenen Proceduren gehören. Dem eigenthümlich aromatischen, dabei kräftigen Geruche und dem von geübten Rauchern geschätzten feineren Geschmacke des besseren Tabaks steht gegenüber der specifisch unangenehme Geruch des Rauches der geringeren Sorten, welchen man das Knellern nennt, und das damit gewöhnlich verbundene schmerzhafte Reizen der Zunge und des Gaumens. Beim Rauchen findet ein unvollkommener Verbrennungsproceß statt, an welchem sich außer dem Nicotin die übrigen organischen Bestandtheile der Tabaksblätter betheiligen. Dieselben sind uns bis jetzt nur wenig bekannt; wir wissen nur, daß darunter die gewöhnlichen Pflanzenstoffe, nämlich Pflanzenfaser, eiweißartige Körper, Gummi, Harz, Aepfelsäure, Citronensäure ꝛc. enthalten sind. Nach der relativen Menge jedes dieser Stoffe und den uns bekannten Produkten der trockenen Destillation desselben können wir einigermaßen bemessen, welchen Beitrag er zu den Rauchbestandtheilen liefert, daß z. B. die eiweißartigen Stoffe den Geruch nach verbranntem Horn oder angesengten Federn bedingen müssen. Die aus der trockenen Destillation des Holzes hervorgehenden brenzlichen Stoffe werden dem Tabaksrauche um so reichlicher beigemischt sein, je holziger die Beschaffenheit der Tabaksblätter ist, je weniger also Blattstengel und Rippen daraus entfernt waren. Durch Auslaugen kann ein Theil der löslichen Stoffe entfernt und mit ihm also der Gehalt an Eiweiß und dadurch zugleich das Knellern, soweit es von solchen Stoffen abhängig ist, vermindert werden. Der Gährungsproceß, welchem man den Tabak unterwirft, kann wesentlich dazu beitragen, dasselbe zu bewirken. Ob aber das eigentliche Knellern von einem dieser Stoffe oder dem Zusammenwirken derselben herzuleiten sei, muß sehr bezweifelt werden; es ist vielmehr sehr wahrscheinlich, daß ein dem schlechten Tabak eigenthümlicher besonderer organischer Stoff die Ursache desselben ist. Einen gewissen Antheil an dem Geruche des Tabakrauches und seinen Wirkungen auf den Organismus hat die Art der Verbrennung: je unvollständiger dieselbe ist, beim Rauchen z. B. einer Pfeife oder Cigarre, welche keine genügende Luft hat, oder wenn der Tabak feucht ist, um so größer ist die in den Rauch übergehende Menge der brenzlichen Stoffe, und der Nicotingehalt des Rauches wird größer, also auch die narkotisirenden Wirkungen desselben gesteigert sein. Die Zusätze von zuckerhaltigen oder aromatischen Flüssigkeiten zu der Sauce, womit die der Gährung zu unterwerfenden Tabaksblätter getränkt werden, dienen theils zur Unterstützung des Gährungsprocesses, theils mögen sie die Bedeutung haben, den Geruch des Rauches (wenn auch nur durch Verdeckung des Knellerns) durch ihre eigenen Destillationsprodukte modificiren zu helfen. — Der Nicotingehalt des Tabaks wechselt von 8 bis zu weniger als 2 Procent herab. Schlösing fand ihn bei einer vergleichenden Untersuchung verschiedener französischer und amerika-

nischer Tabake im Havannatabak am geringsten, nämlich unter 2 Proc. betragend, in anderen Sorten aber nicht etwa nach Maßgabe der Güte derselben vermindert, sondern so wechselnd, daß es scheint, als stehe die Menge der übrigen den Werth oder Unwerth bedingenden Bestandtheile in keinerlei Verhältniß zu dem Nicotin.

Bei der Cultur der Tabakspflanze in Deutschland resignirt man von vornherein auf ein Ernteprodukt, welches dem amerikanischen Tabak in der Qualität gleichkommen könnte. Indessen lehrt die Erfahrung, daß durch Auswahl der entsprechenden Varietäten und durch ein richtiges Culturverfahren wenigstens im südlichen Deutschland viel mehr für die Verbesserung der Qualität geleistet wird, als wo man, wie dies im nördlichen Deutschland der Fall ist, nur die Menge des Ernteertrages im Auge hat.

Zur Darstellung des Nicotins behandelt man das bis nahe zur Trockne abgedampfte wässerige Extract von Tabak mit Alkohol, fügt zu der so gewonnenen Lösung, nachdem der größte Theil des Alkohols abdestillirt ist, concentrirte Kalilauge und schüttelt das Gemisch mit Aether; das in demselben gelöste Nicotin wird durch Zusatz pulverisirter Oxalsäure gefällt; den syrupförmigen aus unreinem oxalsauren Nicotin bestehenden Niederschlag ersetzt man, nachdem er mit Aether gewaschen ist, mit Kalilauge und destillirt das so abgeschiedene Nicotin in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas; es verdichtet sich in der Vorlage als eine farblose ölige Flüssigkeit von durchdringendem Tabaksgeruch und Geschmack und 1,03 spec. Gew. Sein Siedepunkt liegt bei 250°, es kann aber schon bei 146° langsam überdestillirt werden; bei der Destillation ohne Anwendung von Wasserdämpfen erleidet es aber eine partielle Zersetzung, und verpestet dabei, wenn die Dämpfe sich in der umgebenden Luft verbreiten, dieselbe mit unerträglichem Tabaksgeruch. Auf die Polarisationsebene des Lichtes wirkt es nach links ablenkend. An der Luft färbt es sich unter Sauerstoffabsorption braun. In Wasser, Alkohol, Aether und fetten Oelen ist es leicht löslich, in Terpentinöl schwer löslich; die wässerige Lösung reagirt stark alkalisch.

Das Nicotin ist, selbst in sehr schwacher Dosis, eins der heftigsten Gifte, so daß wenige Tropfen genügen, einen starken Hund zu tödten. Der Tod tritt meistens schon 2 Minuten nachdem das Gift eingeflößt ist, ein, und zwar unter Erscheinungen, welche auf Lähmung des Nervensystems schließen lassen. Die mehrfach beobachteten und durch besondere Experimente an Thieren bestätigten giftigen Wirkungen von dem Genusse der in dem Pfeifenabgusse angesammelten Flüssigkeit erklären sich aus dem Nicotingehalte derselben.

Starke Mineralsäuren wirken zersetzend auf das Nicotin; durch concentrirte Schwefelsäure wird es roth, in der Hitze schwarz gefärbt; mit wenig Salzsäure erhitzt färbt es sich violett, worauf es durch concentrirte Salpetersäure orange gefärbt wird. Das Nicotin ist eine zweisäurige Base; seine Salze sind im reinen Zustande geruchlos, schwer krystallisirbar und zerfließlich, in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich. Viele Salze der Schwermetalle geben mit wässeriger

Nicotinlösung Niederschläge. Der fast weiße, in Alkohol und Aether unlösliche, in Wasser schwer lösliche krystallinische Niederschlag, welchen Platinchloridlösung mit einer Lösung von salzsaurem Nicotin giebt, möge hier als ein Beispiel dieser dem Platinsalmiak entsprechenden Verbindungen, welche salzsaure Alkaloide überhaupt mit Platinchlorid bilden, angeführt sein.

Werden Tabaksblätter mit Wasser destillirt, so scheiden sich aus dem Destillate farblose Blätter des noch wenig untersuchten Nicotianins oder Tabakscamphers, $C_{23} H_{32} N_2 O_3$, ab; dieselben sind in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich, neutral und leicht flüchtig; bei der Destillation mit Kalilauge geben sie Nicotin.

§. 234. Das Coniin, $C_8 H_{15} N$. Der gefleckte Schierling (Conium maculatum), eine der allgemein bekannten (wer erinnert sich dabei nicht an den Tod des Sokrates?) und häufig wildwachsenden Giftpflanzen aus der Familie der Umbelliferen, enthält in allen Theilen, besonders in den Samen, als alkaloidischen Bestandtheil das Coniin, ein zuerst von Geiger abgeschiedenes Gift, welches wie das Nicotin zu den sauerstofffreien, flüchtigen und ammoniakähnlichen Pflanzenalkaloiden gehört, und außerordentlich giftig ist, wenn es auch an tödtlicher Kraft dem Nicotin nachsteht (letzteres soll 16 mal stärker wirken als Coniin). Ob es auch in dem Wasserschierling (Cicuta virosa), dessen Wurzel häufig zu Vergiftungs-Anfällen Veranlassung giebt und ähnliche Vergiftungssymptome hervorrnft, vorhanden sei, oder ob in diesem ein besonderes Alkaloid (Cicutin) enthalten sei, ist noch nicht ermittelt. Die Darstellung des Coniins geschieht nach ähnlichen Principien wie beim Nicotin. Sein Geruch ist betäubend widrig und erinnert an Mäusekoth, der Geschmack an Nicotin. Von letzterem unterscheidet es sich durch das viel geringere specifische Gewicht (0,89) und die Schwerlöslichkeit in namentlich warmem Wasser. Mit Wasser gemischt reagirt es stark alkalisch, während es im reinen Zustande ohne Wirkung auf Pflanzenfarben ist. An der Luft färbt es sich braun und scheidet eine harzige Substanz ab. Es siedet bei 163,5°. Seine Salze sind nicht oder nur schwer krystallisirbar, in Wasser und Alkohol, nicht in Aether löslich. Das durch Einwirkung von Jodmethyl entstehende Methylconiin ist dem Coniin sehr ähnlich und häufig im käuflichen enthalten. Mit Salpetersäure oder Chromsäure destillirt liefert das Coniin Buttersäure. Diese Erscheinung veranlaßte H. Schiff zu näherer Untersuchung, die ihn zu der Darstellung einer dem Coniin in der Zusammensetzung und den physiologischen Wirkungen ähnlichen Substanz führte. Wird nämlich Butyraldehyd mit alkoholischem Ammoniak behandelt, so entsteht neben anderen Produkten Dibutyraldin, $C_8 H_{17} NO$, welches bei trockner Destillation die erwähnte Substanz liefert, welche sich vom Coniin nur dadurch unterscheidet, daß sie optisch unwirksam ist, während das Coniin die Polarisationsebene nach rechts ablenkt, und auch nicht wie dieses ein durch Alkoholradicale vertretbares Wasserstoffatom enthält. — In Bezug auf die giftigen Wirkungen des Coniins ist noch zu bemerken, daß manche Thiere, z. B. Ziegen, sehr viel davon vertragen können, ohne daß Vergiftungssymptome

eintreten. Der Uebergang des Giftes in die Blutcirculation bei solchen Thieren wird durch die giftige Wirkung ihrer Milch bewiesen.

Neben dem Coniin findet sich besonders in den frischen Blüthen und den reifen Samen des Schierling das Conydrin oder Conhydrin, $C_8 H_{17} NO$, farblose irisirende Blätter, die in Wasser etwas, in Alkohol und Aether leichter löslich sind, und mit Phosphorsäureanhydrid sowie mit Natrium behandelt Coniin geben.

Ein anderes sauerstofffreies Alkaloid, das Sparteïn, $C_{15} H_{26} N_2$, findet sich in Spartium scoparium; es ist ein farbloses dickflüssiges Oel von bitterem Geschmack, siedet bei 288°, reagirt stark alkalisch und wirkt narkotisch giftig.

§. 235. Unter den Alkaloiden, welche zur Familie der Solaneen gehörende Pflanzen enthalten, sind besonders das Hyoscyamin und das Atropin zu erwähnen.

Das Hyoscyamin, $C_{15} H_{23} NO_3$, ist in dem an Mauern, Wegen und auf Schutthaufen häufig wachsenden Bilsenkraute (Hyoscyamus niger) und anderen Arten derselben Pflanzengattung enthalten. Schon im Jahre 1824 machte Runge darauf aufmerksam, daß der frische Saft, die Abkochung und das Extract dieser Pflanze, ebenso wie der Belladonna und des Stechapfels, auf das Auge einer Katze gestrichen eine Erweiterung der Pupille bewirken. Diese Beobachtung bestätigte sich bei weiterer Prüfung und wurde dahin ausgedehnt, daß auch bei anderen Thieren und beim Menschen die Pupille durch die in jenen Säften enthaltenen alkaloidischen Gifte in derselben Weise afficirt wird. Das Solanin wirkt ähnlich, und ebenso findet man bei Thieren, welche mit Nicotin vergiftet sind, die Pupille erweitert. — Das Hyoscyamin krystallisirt in seideglänzenden Nadeln, und nähert sich den flüchtigen Alkaloiden durch Löslichkeit in Wasser; es schmeckt scharf, ist im trockenen Zustande geruchlos, im feuchten von sehr widrigem Geruch; bei höherer Temperatur verflüchtigt es sich theilweise unzersetzt; auch beim Kochen mit Wasser verflüchtigt es sich. Es reagirt alkalisch und giebt mit Säuren krystallisirbare Salze. — Obschon unzweifelhaft feststeht, daß das Bilsenkraut und besonders Saft und Abkochung der Wurzeln in den menschlichen Organismus gebracht vermöge des darin enthaltenen Alkaloides starke Giftwirkung hervorbringen, so scheint doch der Genuß der Pflanze bei manchen Thieren ohne Nachtheil zu sein: Schulze sah öfter Schafe die am Wege stehenden Bilsenkrautpflanzen bis auf die Wurzeln abfressen, ohne daß ihnen nachher das Mindeste anzumerken war.

Das Atropin (identisch mit Daturin), $C_{17} H_{23} NO_3$, ist der giftige alkaloidische Bestandtheil der Tollkirsche (Atropa Belladonna) und des Stechapfels (Datura Stramonium), in allen Theilen jener Pflanze und beim Stechapfel hauptsächlich im Samen enthalten. Aus dem Saft der am besten zu Anfang der Blüthezeit gesammelten Belladonnapflanzen wird das Alkaloid gewonnen durch Vermischen desselben mit einer Lösung von Jod in wässerigem Jodkalium, Zersetzung des Niederschlages mit Zink und Wasser, Abscheidung des Metalloxydes durch kohlensaures Kalium, Ausziehen des getrockneten Gemisches mit Alkohol und Verdampfung des

letzteren. Ein anderes Verfahren besteht darin, daß man den durch Kochen geklärten und filtrirten Saft mit 4 Gramm Kali und 30 Gr. Chloroform auf 1 Liter Saft schüttelt, das aus der Flüssigkeit abgesenkte Chloroform, in welchem das Alkaloid sich aufgelöst befindet, abdestillirt, den Rückstand in verdünnter Schwefelsäure löst, die Auflösung mit ausreichendem kohlensaurem Kalium vermischt, den das Atropin enthaltenden Niederschlag in Alkohol löst und aus alkoholischer Lösung durch Umkrystallisiren reinigt. — Es krystallisirt in feinen seideglänzenden Nadeln, ist geruchlos, schmeckt bitter mit scharfem, metallischem Nachgeschmack und wirkt von allen narkotischen Giften am stärksten und nachhaltigsten erweiternd auf die Pupille. Es löst sich in 50 Theilen heißen Wassers, von kaltem erfordert es die vierfache Menge, in Alkohol ist es leicht, weniger in Aether löslich. Bei 90° schmilzt es, bei 140° fängt es an sich zu zersetzen, wobei es theilweise unzersetzt sich verflüchtigt. Nur aus concentrirten Lösungen seiner Salze wird es durch ätzende oder kohlensaure Alkalien gefällt.

§. 236. **Alkaloide der Papaveraceen.** Im Opium (Syn. Meconium), d. i. dem an der Luft eingetrockneten Milchsafte aus den angeritzten Köpfen des weißen Mohns (Papaver somniferum), sind verschiedene Alkaloide enthalten, unter denen einige in besonderem Grade durch narkotisch giftige Eigenschaften und arzneiliche Wirkungen sich auszeichnen. Am reichhaltigsten an solchen Stoffen ist das orientalische Opium, in welchem man eine ganze Menge verschiedener Alkaloide gefunden hat; von diesen sind die am genauesten untersuchten:

Morphin $C_{17}H_{19}NO_3$
Codeïn $C_{18}H_{21}NO_3$
Thebaïn $C_{19}H_{21}NO_3$
Papaverin $C_{21}H_{21}NO_4$
Narcotin $C_{22}H_{23}NO_7$
Narceïn $C_{23}H_{29}NO_9$.

Auch der aus den angeritzten einheimischen Mohnköpfen ausfließende Saft, überhaupt der Milchsaft aller Theile der bei uns cultivirten Mohnpflanzen, enthält einzelne von jenen Alkaloiden, namentlich das wichtigste derselben, das Morphin, freilich in bemerklich geringerer Menge wie das orientalische Opium, so daß es zweifelhaft bleibt, ob es der Mühe lohnen möchte, die von den Samen entleerten Mohnköpfe auf Morphin auszubeuten. Man nimmt gewöhnlich an, die Alkaloide im Opium seien an Meconsäure gebunden, die letztere findet sich jedoch zuweilen durch eine andere organische Säure ersetzt, und ein Theil jener Basen ist auch an unorganische Säuren, namentlich Schwefelsäure, gebunden.

Das Morphin oder Morphium, $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O$. Der Gehalt der Opiumsorten an diesem Alkaloid beträgt von 1—18 Proc., und bezeichnet vorzugsweise die Güte derselben. Zu seiner Reindarstellung ist das von Wittstock angegebene Verfahren zu empfehlen, welches darin besteht, daß man das Opium mit angesäuertem Wasser auszieht, die Flüssigkeit mit Kochsalz sättigt, wodurch unreines Narcotin abgeschieden wird; nachdem sie von dem gebildeten Bodensatze klar abgegossen ist,

übersättigt man sie mit Ammoniak, bringt den entstandenen Niederschlag nach einiger Zeit auf ein Filtrum, erschöpft ihn, nachdem er getrocknet ist, mit Alkohol von 0,82 spec. Gew., löst das durch Verdampfung des Alkohols gewonnene Morphin in Salzsäure, und dunstet die Lösung bis zur Krystallisation ein; nachdem das krystallisirte salzsaure Morphin von dem in der Mutterlauge bleibenden salzsauren Narcotin getrennt und durch Umkrystallisiren weiter gereinigt ist, löst man es in Wasser auf, fällt das Morphin durch Ammoniak und läßt es aus alkoholischer Lösung krystallisiren. — Es krystallisirt in farblosen, kleinen rhombischen Prismen, ist geruchlos, schmeckt stark bitter, schmilzt beim Erwärmen unter Verlust seines Krystallwassers und erstarrt beim Erkalten strahlig krystallinisch. Zu seiner Auflösung erfordert es 1000 Theile kalten, 500 Theile siedenden Wassers; in heißem Alkohol ist es leicht löslich, weniger in kaltem; die Auflösungen reagiren alkalisch und lenken die Polarisationsebene links ab; in Aether ist es (im Gegensatz zu dem darin leicht löslichen Narcotin) fast unlöslich. Durch feste Alkalien wird es aus der Lösung seiner Salze gefällt, durch überschüssiges Alkali aber wieder gelöst; Ammoniak verhält sich in dieser Beziehung anders, da dasselbe, im Ueberschuß zugesetzt, es ungelöst läßt. — Die Oxyde der edlen Metalle werden durch Morphin reducirt, wobei es sich selbst zu noch nicht näher untersuchten Verbindungen oxydirt; ähnlich wirken auch andere Oxyde, welche ihren Sauerstoff leicht ganz oder theilweise abgeben; auf einer solchen reducirenden Wirkung beruht u. a. die für das Morphin charakteristische Eigenschaft, mit einer nicht sauren Eisenchloridlösung in Berührung sich blau zu färben. Beim Erhitzen mit Alkalihydraten auf 200° entwickelt es Methylamin. Jodäthyl und Jodmethyl verwandeln es in weingeistiger Lösung und unter Mitwirkung erhöhter Temperatur in jodwasserstoffsaures Aethyl- resp. Methyl-Morphin. — Unter den narkotischen Bestandtheilen des Opiums ist das Morphin der wirksamste, und betheiligt sich auch am meisten an den energischen medicinischen Wirkungen entsprechend kleiner Dosen dieses Stoffes, von welchem es allgemein bekannt ist, daß sein Genuß Neigung zum Schlaf und eigenthümliche rauschartige Erregung des Sensoriums hervorruft, in gesteigerter Dosis die heftigste Erkrankung des Organismus und den Tod herbeiführt, wozu bei reinem Morphin oder dessen Salzen relativ geringe Mengen genügen können. — Das Morphin ist eine einsäurige Base, deren Salze meistens krystallisirbar, in Wasser und Alkohol löslich, in Aether unlöslich sind.

Vom Narcotin, $C_{22}H_{23}NO_7$, enthält das Smyrnaer Opium 4—8 Procent. Dieses in seinen narkotisch giftigen Wirkungen dem Morphin weit nachstehende Alkaloid bildet farb- und geruchlose, glänzende Prismen, die bei 170° schmelzen und sich bei 220° zersetzen. In Wasser und Kalilauge ist es unlöslich, dagegen leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Salze sind meistens krystallisirbar, reagiren sauer und schmecken bitter. Aus der Lösung dieser Salze wird durch Alkalien das Narcotin amorph gefällt. Concentrirte Schwefelsäure löst das Narcotin mit gelber Farbe, welche durch gelindes Erhitzen intensiv blutroth, bei stärkerem Erwärmen dunkelviolett wird. Wird es mit Wasser auf 250°

erhitzt, so liefert es Trimethylamin. Mit Schwefelsäure und Braunstein behandelt liefert das Narcotin Cotarnin und Opiansäure. — Das Cotarnin, $C_{12}H_{13}NO_3 + H_2O$, entsteht auch beim Erwärmen von Narcotin mit verdünnter Salpetersäure auf 49°; es bildet farblose Nadeln, die in heißem Wasser, Alkohol und Ammoniak löslich sind, und bitter schmecken. Bei weiterer Einwirkung von Salpetersäure entstehen Opiansäure, Cotarninsäure, Hemipinsäure und Apophyllinsäure.

Das Codeïn (von κώδη, Mohnkopf), $C_{18}H_{21}NO_3$, unterscheidet sich vom Morphin durch ein Plus von CH_2, ist also als Methyl-Morphin anzusehen; dem Morphin verhält es sich in der Einwirkung auf den Organismus ähnlich. Der Gehalt des Opiums an diesem Alkaloide beträgt noch nicht ein Procent. Zu seiner Darstellung fällt man aus dem Salzsäureauszuge des Opiums das Morphin mit Ammoniak und kocht das Filtrat mit soviel Kalilauge, als nöthig ist, um den in der Lösung vorhandenen Salmiak zu zersetzen; das beim Abdampfen herauskrystallisirende salzsaure Codeïn wird in heißem Wasser gelöst, die Lösung mit Thierkohle gekocht und dann mit concentrirter Kalilauge vermischt, welche das Codeïn als ölige nach und nach erhärtende Masse fällt (in verdünnter Kalilauge ist es ziemlich löslich). Dasselbe bildet farblose, rhombische, bei 150° schmelzende Krystalle, löst sich in 80 Thln. kalten und 17 Theilen kochenden Wassers, leicht in Alkohol und Aether; die Auflösung ist geschmacklos, reagirt stark alkalisch.

Narceïn, $C_{23}H_{29}NO_9$, bildet weiße seidenglänzende feine Nadeln, in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter löslich, in Aether unlöslich; schmeckt stechend bitter, besitzt schwach basische Eigenschaften, und bewirkt einen sehr ruhigen und festen Schlaf. Es schmilzt bei 145° und wird von Jod ähnlich wie Stärke blau gefärbt.

Thebaïn, $C_{19}H_{21}NO_3$, krystallisirt in farblosen silberglänzenden Blättchen, ist in Wasser und alkalischen Flüssigkeiten unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und Aether; es schmeckt scharf und ist äußerst giftig. Salzsäure verwandelt es in der Wärme in die isomere Base Thebenin, welches selbst amorph ist, aber gut krystallisirende Salze liefert.

Papaverin, $C_{21}H_{21}NO_4$, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether schwer löslich, krystallisirt in farblosen spießigen Nadeln; wird von concentrirter Schwefelsäure tiefblau gefärbt; giebt mit Chlor, Brom, Jod und NO_2 Substitute, welche selbst Basen sind; seine Salze sind meist schwer löslich. Es schmilzt bei 147° und soll nicht giftig sein.

Opianin, $C_{66}H_{72}N_4O_{21}$, krystallisirt in langen glänzenden farblosen Nadeln, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer löslich sind; die Lösung schmeckt stark und anhaltend bitter und reagirt stark alkalisch; nach seiner Wirkung auf den Organismus gleicht es dem Morphin. — Von anderen in verschiedenen Opiumsorten vorkommenden Alkaloiden sind noch zu nennen: Meconidin, $C_{21}H_{23}NO_4$, Laudanin, $C_{20}H_{25}NO_3$, Codamin, $C_{19}H_{23}NO_3$, Lanthopin, $C_{23}H_{25}NO_4$, Rhoeadin, $C_{21}H_{21}NO_6$; letzteres findet sich auch in Papaver Rhoeas.

Von anderen gleichfalls in Pflanzen aus der Familie der Papa-

veraceen vorkommenden Alkaloiden sind bekannt: das **Chelidonin**, $C_{19} H_{17} N_3 O_3 + H_2 O$, im Schöllkraute (Chelidonium majus), das **Glaucin** in den Blättern von Glaucium luteum, das **Glaukopikrin** in der Wurzel derselben Pflanze, das **Cholerythrin** (Sanguinarin) in der Würzel von Sanguinaria Canadensis, Glaucium luteum und von Chelidonium majus.

§. 237. Die meisten Pflanzen aus der Familie der Ranunculaceen und Veratrineen enthalten einen oder den andern giftigen Stoff, der nach seinen Wirkungen auf den thierischen Organismus zu den sogenannten **scharfen Giften** gehört. Dieser Ausdruck bezeichnet einen wissenschaftlich bis jetzt noch sehr unklaren Begriff, bei welchem man theils an den der Bezeichnung entsprechenden Geschmack, theils an den bis zur starken Entzündung gesteigerten Reiz auf die Schleimhautorgane des Schlundes, Magens und Darmkanals und selbst der Oberhaut des Körpers denkt, namentlich im Gegensatze zu denjenigen Wirkungen der rein narkotischen Gifte, welche nur durch eine specifische Affection des Gehirns und der übrigen Theile des Nervensystems vermittelt werden. Ein großer Theil solcher scharfer Gifte gehört nicht zu den Alkaloiden, sondern zu später abzuhandelnden Abtheilungen der organischen Stoffe, namentlich der ätherischen Oele, wo wir denselben also begegnen werden. Die Alkaloide der Ranunculaceen tragen mehr oder weniger einen ähnlichen physiologischen Charakter an sich, und wenn sie auch neben dem zu ihrer alkaloidischen Natur wesentlich erforderlichen Stickstoffgehalte sich durch bittern Geschmack und stark basische Eigenschaften auszeichnen, so könnten einige derselben vermöge ihres physikalischen Verhaltens für harzartige, also den ätherischen Oelen nahe stehende Verbindungen gehalten werden.

Das **Veratrin**, $C_{32} H_{52} N_2 O_8$, in der weißen Nießwurz (Veratrum album) und im Sabadillsamen (Veratrum Sabadilla) enthalten, bildet farblose prismatische Krystalle, in Alkohol und Aether löslich, in Wasser selbst bei Siedehitze schwer löslich; schmeckt brennend scharf, aber nicht bitter; schmilzt bei 115° und erstarrt beim Erkalten zu einer amorphen harzähnlichen Masse. Rhodankalium giebt mit der Lösung seiner Salze einen pulverförmigen Niederschlag. In die Nase gebracht verursacht es schon in den kleinsten Mengen heftiges Niesen. Nach seiner übrigen Wirkung auf den thierischen Organismus ist es zu den durch entzündliche Reizung wirkenden sehr starken Giften zu zählen.

Neben dem Veratrin findet sich in der Nießwurzel das **Jervin**, $C_{30} H_{46} N_2 O_3$, in den Sabadillsamen das **Sabadillin**, $C_{20} H_{26} N_2 O_5$.

Das **Aconitin**, $C_{30} H_{47} NO_7$, der wirksame Bestandtheil des als Gift- und Arzneipflanze bekannten, in Gärten auch als Zierpflanze cultivirten Eisenhuts (Aconitum Napellus) und anderer Arten desselben Genus, ist eine bitter scharf schmeckende, farb- und geruchlose, schwer krystallisirbare, mehr harzähnliche Pflanzenbasis, in Alkohol leicht, in Aether schwer löslich, schmilzt bei 120°, löst sich in 150 Theilen kalten, 50 Theilen kochenden Wassers; die Auflösung reagirt stark alkalisch.

Die im mittleren und südlichen Deutschland häufig auf Wiesen wachsende Herbstzeitlose (Colchicum autumnale) enthält ein in Wasser

ziemlich lösliches, bitter scharf schmeckendes, schon in kleinerer Dosis Purgiren und Erbrechen erregendes Alkaloid, das Colchicin, $C_{17}H_{19}NO_5$; dasselbe ist eine farblose amorphe Masse, die bei 140° schmilzt, in Alkohol sehr leicht, in Aether nicht löslich ist. — In dem Samen von Delphinium Staphysagria hat man das scharfschmeckende harzähnliche Delphinin, $C_{24}H_{35}NO_2$, gefunden; dasselbe ist in seinen Wirkungen dem Veratrin ähnlich.

Im Anschluß an die Alkaloide der Ranunculaceen sei hier noch als Beispiel stickstofffreier, nicht alkaloidischer Stoffe, welche das scharfe giftige Princip einzelner Pflanzen dieser Familie ausmachen, das Anemonin, $C_{15}H_{12}O_6$, erwähnt, welches in den Blättern von Anemone Pulsatilla, A. pratensis und A. nemorosa vorkommt und sich aus dem Wasser abscheidet, welches von diesen Blättern abdestillirt ist.

§. 238. Verschiedene Species der Gattung Strychnos (Familie der Apocyneen), besonders S. nux vomica, S. Ignatii, S. colubrina, S. guianensis, S. toxifera, enthalten eins der stärksten alkaloidischen Pflanzengifte, das Strychnin, und das ihm an tödtlicher Wirkung nachstehende Brucin, beide wahrscheinlich an Igasursäure gebunden.

Das Strychnin, $C_{21}H_{22}N_2O_2$, wird am leichtesten aus den Krähenaugen (Brechnüssen) d. i. den Samen von Strychnos nux vomica, dargestellt: man entfettet sie zuerst durch Behandeln mit starkem Alkohol, wonach sie sich leichter pulvern lassen, kocht das Pulver wiederholt mit schwachem Weingeist aus, vermischt die Abkochung, nachdem der größte Theil des Alkohols abdestillirt ist, mit Bleizuckerlösung, entfernt aus dem Filtrate durch Schwefelwasserstoff das noch darin aufgelöste Bleioxyd, concentrirt die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung durch Verdampfen, setzt sodann Magnesia hinzu, bringt nach einigen Tagen den entstandenen Niederschlag aufs Filter, worauf er gut ausgewaschen, getrocknet und mit Weingeist von 0,83 spec. Gew. ausgezogen wird; beim Abdestilliren des Weingeistes scheidet sich das Strychnin ab, während das Brucin in der Mutterlauge gelöst bleibt. Irreguläre farblose octaëdrische oder prismatische Krystalle, in Wasser selbst bei Siedehitze fast unlöslich, ebenso in absolutem Alkohol, in Aether und fetten Oelen, leicht dagegen löslich in schwächerem Weingeist und ätherischen Oelen; die weingeistige Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links ab. Der Geschmack ist so höchst bitter, daß derselbe noch bei der wässerigen Lösung, welche doch nur minutiöse Mengen des Giftes enthält, sehr stark hervortritt. Als Erkennungsmittel für das Strychnin benutzt man die vorübergehend prachtvoll violette oder dunkelblaue Färbung, welche es unter der Einwirkung eines Gemisches von concentrirter Schwefelsäure und Bleisuperoxyd oder einer anderen oxydirend wirkenden Substanz, z. B. Mangansuperoxyd oder Chromsäure, zeigt. Beim Erhitzen zersetzt es sich ohne zu schmelzen. Mit Kalihydrat erhitzt, wird es erst roth und entwickelt dann bei gesteigerter Temperatur Chinolin. — Die Salze des Strychnins zeigen im Allgemeinen Neigung zu krystallisiren; was den bittern Geschmack und die giftigen Wirkungen auf den thierischen Organismus betrifft, so entsprechen sie darin dem Strychnin selbst. Der Umstand, daß das

Strychnin als ein sehr heftig wirkendes und selbst in kleiner Menge tödtliches Gift allgemein bekannt geworden ist, hat Veranlassung dazu gegeben, zur Vertilgung von Ratten und anderem Ungeziefer öfter Gebrauch davon zu machen, oder statt des reinen Alkaloides Krähenaugen zu demselben Zwecke anzuwenden. Die große Gefahr, welche aus solcher Anwendung, selbst wenn man geglaubt hat die größte Vorsicht beobachtet zu haben, für nützliche Thiere und selbst für Personen erwachsen kann, macht es zu einer dringenden Pflicht, auf die Benutzung dieses Giftes, welches sich nur durch seinen bittern Geschmack verräth (und auch dieser kann durch Einhüllung des Stoffes in Fett maskirt werden), gänzlich zu resigniren und davor nachdrücklichst zu warnen. — Bei Gelegenheit eines unbegründeten Gerüchtes, welches sich vor mehreren Jahren in England verbreitet hatte, daß gewisse bittere Biere, um sie durch ihre betäubende Wirkung stärker erscheinen zu lassen, mit Strychnin versetzt seien, bemühten sich Graham und Hofmann, ein Mittel zur sicheren Nachweisung kleinster Mengen des Alkaloides in einer Flüssigkeit ausfindig zu machen, und fanden ein solches in der Eigenschaft der Thierkohle, aus wässeriger Lösung dasselbe vollständig aufzunehmen. $2^1/_2$ Liter Bier, dem sie $^1/_2$ Gran zugesetzt hatten, verlor mit 2 Unzen Thierkohle geschüttelt über Nacht alle Bitterkeit; nachdem die abfiltrirte Kohle eine halbe Stunde lang mit dem vierfachen Gewichte Weingeist gekocht war, konnte in diesem das Strychnin nachgewiesen werden. Die nach dem Abdestilliren des Weingeistes verbleibende wässerige Flüssigkeit mit Kali versetzt und dann mit Aether geschüttelt, gab an diesen das Strychnin ab, und dasselbe konnte in dem nach Verdunsten des Aethers bleibenden Rückstande durch die Reaction mit Schwefelsäure und chromsaurem Kalium constatirt werden. — Der wirksame Stoff in dem Upas Tieute, d. i. dem Pfeilgifte der Eingeborenen auf Borneo, entnommen aus der Wurzelrinde von Strychnos Tieute, ist hauptsächlich Strychnin.

Brucin, $C_{23}\,H_{26}\,N_2\,O_4 + 4\,H_2O$, ist der Begleiter des Strychnins in den Krähenaugen; in einigen strychninhaltigen Pflanzentheilen, z. B. in der falschen Angosturarinde (der Rinde von Strychnos nux vomica) ersetzt es jenes Alkaloid, welchem es in den giftigen Eigenschaften nachsteht. Aus der von der Darstellung des Strychnins übrig bleibenden Mutterlauge gewinnt man es durch Zusatz von Oxalsäure; das beim Verdunsten der Lösung sich abscheidende oxalsaure Brucin wird durch Abwaschen mit kaltem absolutem Alkohol von adhärirenden färbenden Substanzen befreit, mit Kalk zersetzt und das abgeschiedene Brucin aus Weingeist umkrystallisirt. Die Krystalle schmelzen bei 100° in ihrem Krystallwasser, lösen sich in 850 Theilen kalten, 500 Theilen kochenden Wassers, leicht in Alkohol, wenig in Aether und ätherischen Oelen; die weingeistige Lösung lenkt die Polarisationsebene links ab. Vom Strychnin läßt es sich leicht dadurch unterscheiden, daß es in absolutem Alkohol löslich ist und mit Salpetersäure sich schön roth, bei nachherigem Zusatz von Zinnchlorür oder Schwefelammonium violett färbt. Das Verhalten des Brucins gegen Salpetersäure benutzt man zur Erkennung der kleinsten Mengen derselben besonders bei Trinkwasseruntersuchungen.

§. 239. **Alkaloide der Rubiaceen und anderer, dieſen nicht verwandter Familien.** Die Rubiaceen haben wegen der mancherlei theils arzneilich, theils techniſch, theils durch ihre Bedeutung als Hülfsmittel der menſchlichen Ernährung wichtigen Stoffe, durch welche verſchiedene dahin gehörige Pflanzen ausgezeichnet ſind, zu beſonders ausgedehnten chemiſchen Unterſuchungen Veranlaſſung gegeben, um einen gewiſſen dem Familiencharakter zukommenden gemeinſchaftlichen Typus der chemiſchen Zuſammenſetzung jener Pflanzen aufzufinden und die in den verſchiedenen Species vorkommenden organiſchen Stoffe ähnlicher Art unter einander vergleichen zu können, zugleich aber auch anderweitige Uebereinſtimmung in der chemiſchen Zuſammenſetzung ausfindig zu machen, wo ein und derſelbe Stoff in Familien von ganz entferntem botaniſchen Charakter, z. B. das Theïn und die daſſelbe begleitenden Gerbſäuren in den Camelliaceen, Rubiaceen und Jlicеen vorkommt.

Das Theïn, $C_8 H_{10} N_4 O_2 + H_2 O$, der alkaloidiſche Beſtandtheil des chineſiſchen Thees (Blätter von verſchiedenen Varietäten des Theeſtrauchs, Thea Chinensis), iſt identiſch mit dem Caffeïn des der Familie der Rubiaceen zugehörigen Kaffees, d. i. des aus Arabien und Aethiopien ſtammenden, außerdem in Java, Südamerika und Weſtindien cultivirten Kaffeebaumes, Coffea arabica; es findet ſich auch in den Blättern der ſüdamerikaniſchen Ilex paraguayensis (Paraguaythee) und in der das braſilianiſche Arzneimittel Guarana liefernden Paullinia sorbilis. — Zur Darſtellung des Theïns kann man ſich des abgeſiebten Theegruſes bedienen: die wäſſerige Abkochung wird zur Entfernung der Gerbſäure mit baſiſch eſſigſaurem Blei verſetzt, die vom Niederſchlage abfiltrirte Flüſſigkeit durch Schwefelwaſſerſtoff vom Blei befreit, das Filtrat abgedampft, der trockene Rückſtand in einem entſprechend eingerichteten Sublimationsapparate vorſichtig erhitzt und das verflüchtigte Theïn in der übergeſtürzten Papierdüte angeſammelt. Beim Röſten des Kaffees, wenn derſelbe vorher gut getrocknet war, und die geröſteten Bohnen in einem verſchloſſenen Gefäße langſam erkalten, verdichten ſich die Dämpfe zuweilen ſo, daß nachher die erkalteten Bohnen mit feinen Theïnkryſtallen bedeckt ſind. — Das Theïn kryſtalliſirt in farb- und geruchloſen ſeidenglänzenden Nadeln, die bei 100° ihr Kryſtallwaſſer vollſtändig verlieren; es ſchmilzt bei 234—235° und ſublimirt unzerſetzt. In kaltem Waſſer iſt es ſchwer löslich, leicht löslich in heißem Waſſer, desgleichen in Alkohol, auch in Aether; die Löſungen ſchmecken ſchwach bitter und reagiren nicht alkaliſch, entſprechend den nur ſchwach baſiſchen Eigenſchaften des Theïns, vermöge deren einige ſeiner Salze ſchon durch Waſſer oder Alkohol zerſetzt werden. Es verbindet ſich ſowohl mit Säuren wie auch mit einzelnen Baſen und Salzen, in welcher Beziehung es an das Verhalten des Harnſtoffs erinnert. — Jm Kaffee ſoll es als kryſtalliſirbares und durch Verdampfen des weingeiſtigen Kaffeeextractes darſtellbares Doppelſalz in Verbindung mit Kali und der Kaffeegerbſäure enthalten ſein.

Leitet man in Waſſer, worin Theïn angerührt iſt, Chlorgas, ſo bildet ſich zuerſt ein Chlorſubſtitut, welches bei fernerer Einwirkung von

Chlor eine tiefer eingreifende Zersetzung bewirkt; man findet nach einiger Zeit das Theïn in Chlorcyan, Methylamin und Amalinsäure (Tetramethyl-Alloxantin), $C_{12} H_{12} N_4 O_7$, umgewandelt; dieselbe bildet farblose, schwer lösliche Krystalle, die die Haut roth färben und mit Alkalien veilchenblau werden. Durch weitere Einwirkung von Chlor entsteht aus dieser Säure Cholestrophan (Dimethyl-Parabansäure), $C_5 H_6 N_2 O_3$. Mit starker Kalilauge giebt das Theïn Methylamin und Cyankalium. Bei der Harnsäure begegnen wir Zersetzungsprodukten, welche mit denen des Theïns eine auffallende Analogie darbieten: das durch Einwirkung von Ammoniak auf Amalinsäure entstehende Murexoïn ist dem auf ähnliche Weise aus dem Produkte der Einwirkung von Salpetersäure auf Harnsäure sich bildenden Murexid zu vergleichen, dem es auch in der intensiv rothen Färbung ähnlich ist. — Beim Kochen mit alkoholischem Kali oder Barythydrat nimmt das Theïn Wasser auf und verwandelt sich unter Kohlensäureentwickelung in eine andere Base, Caffeïdin, $C_7 H_{12} N_4 O$; dasselbe ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und eine stärkere Base als Theïn. Bei längerer Einwirkung der genannten Körper zersetzt sich das Theïn in Ammoniak, Methylamin, Kohlensäure, Ameisensäure und Sarkosin.

Es kann nicht bloßer Zufall sein, muß vielmehr einen inneren, physiologisch und chemisch nachweisbaren Grund haben, daß die theïnhaltigen Pflanzen ganz verschiedener Erdtheile, von Völkerschaften ausgehend, welche hierin unabhängig von einander mehr einem Naturinstincte als dem die Sinne bestechenden Wohlgeschmack folgten, nach und nach auch für alle gebildeten Nationen der Erde zu einem wichtigen Hülfsmittel der Ernährung und einem unabweislichen Genuß-Bedürfnisse geworden sind. Jenen Grund hat man sowohl in der allgemein erregenden Einwirkung des Theïns auf das gesammte Nervenleben wie in seiner besonderen, theils unmittelbaren, theils durch den Nerveneinfluß erst vermittelten Betheiligung an den chemischen Vorgängen des Stoffwechsels im Organismus suchen zu müssen geglaubt. Neben dem Theïn machen aber auch die dasselbe begleitenden Stoffe noch ihren besonderen Einfluß geltend, und danach unterscheiden sich die einzelnen theïnhaltigen Getränke, so daß in dem vorwaltenden Genusse des einen oder des anderen selbst der nationale Charakter und das durch die klimatischen Verhältnisse oder durch die Lebensweise bedingte Bedürfniß ausgeprägt ist. Vergleicht man Thee und Kaffee mit einander, so haben wir in jenem die verhältnißmäßig reinste Wirkung des Theïns, combinirt mit dem den Blättern angehörigen oder erst besonders zugesetzten ätherischen Oele und einer Gerbstoffmenge, welche, obschon in den Theeblättern bis zu 18 Procent betragend, bei dem aus feineren Theesorten und durch bloßen Aufguß bereiteten Thee-Getränke sich auf ein Minimum beschränken kann; im Kaffee dagegen die durch den Röstungsproceß erzeugten brenzlich aromatischen Stoffe, von welchen man annimmt, daß sie den Stoffwechsel verlangsamen, und dadurch den Kaffee in gewissem Grade zu einem indirecten Nahrungsmittel machen, so daß derselbe in dieser Beziehung durch die Absude der bekannten Kaffee-Surrogate (geröstete Cichorienwurzel ꝛc.)

REESE

wirklich ersetzt werden könnte. Zu einem eigentlichen Nahrungsmittel werden Thee und Kaffee nur dadurch, daß man sich nicht auf den Genuß der auf gewöhnliche Weise bereiteten Extracte beschränkt, sondern die eiweißartigen Bestandtheile mit genießt, wie es z. B. von den asiatischen Steppenvölkern geschieht, welche den Thee mit Salzwasser auskochen, oder im Oriente, wo der Kaffeesatz mit getrunken wird.

Das Theobromin, $C_7 H_8 N_4 O_2$ (der Stickstoffgehalt über 31 Procent betragend) ist das Alkaloid der Chocolade, des bekannten Erzeugnisses aus den Cacaobohnen, d. i. den Samen des in Südamerika und Westindien cultivirten Cacaobaumes (Theobroma Cacao). Man stellt es in ähnlicher Weise dar wie das Theïn. Krystallinisches, farb- und geruchloses, bitterschmeckendes Pulver, in Wasser, Alkohol und Aether schwer löslich, sublimirt bei 290° in glänzenden mikroskopischen Krystallen; wird durch Gerbstoff nicht gefällt; verhält sich zu Basen und Salzen ähnlich wie Theïn; unterscheidet sich von diesem in der Zusammensetzung durch ein Minus von CH_2, und ist ihm auch in den Zersetzungsprodukten durchaus homolog. Man sieht daher das Theïn als Methyl-Theobromin an.

Das Chinin, $C_{20} H_{24} N_2 O_2$, ist der wichtigste unter den alkaloidischen Bestandtheilen der Chinarinde, d. i. der Rinde verschiedener hauptsächlich in Bolivia und Peru wachsender Baumarten der Gattung Cinchona. Die anderen Alkaloide derselben Rinden sind: das Cinchonin, $C_{20} H_{24} N_2 O$, das Aricin, $C_{23} H_{26} N_2 O_4$, das Chinidin ($=$ Chinin $+ 2 H_2 O$) und das dem Cinchonin isomere Cinchonidin. Letztere beiden sind vielleicht nicht ursprünglich in den Rinden enthalten, sondern bilden sich erst durch Umsetzung aus dem Chinin und Cinchonin. Von dem Chinin und Cinchonin ist das erstere prävalirend in der gelben und eben darum werthvollsten Chinarinde (der China regia) enthalten, das Cinchonin in den grauen, beide Alkaloide zu ungefähr gleichen Theilen in den rothen Chinarinden. Das Chinin gehört hauptsächlich der inneren Rindenschicht, nämlich dem die Bastzellen umgebenden lockern Zellgewebe an, das Cinchonin der Borkenschicht. — Die Darstellung des in arzneilicher Beziehung (als wirksamstes Mittel gegen alle intermittirenden Fieberzustände) einen hohen Rang unter den Medicamenten einnehmenden Chinins beruht darauf, daß man die pulverisirte Rinde, aus welcher zuvor durch Maceration mit einer verdünnten Alkalilösung Gerbsäure, färbende und andere fremde Substanzen ausgezogen sein können, mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure extrahirt, die saure Flüssigkeit, in welcher die Alkaloide gelöst sind, mit kohlensaurem Natrium bis zu geringer Uebersättigung vermischt, den die gefällten Alkaloide einschließenden Niederschlag filtrirt, abpreßt, mit Alkohol auskocht, das alkoholische Filtrat, worin die Alkaloide gelöst sind, mit Schwefelsäure schwach ansäuert und den Alkohol abdestillirt; beim Erkalten krystallisirt das schwefelsaure Chinin zuerst, während in der Mutterlauge hauptsächlich das Cinchoninsalz gelöst bleibt; durch kohlensaures Natrium wird daraus das Cinchonin nebst dem noch gelöst gebliebenen Chinin gefällt, der Niederschlag wieder in verdünnter Schwefelsäure gelöst und durch Ver-

dampfen der Lösung eine weitere Ausbeute von schwefelsaurem Chinin gewonnen. Zur vollständigen Trennung des Chinins von Cinchonin kann man die verschiedene Löslichkeit beider im freien Zustande (aus der Lösung der schwefelsauren Salze durch ein Alkali gefällt) gegen Aether benutzen, indem das Chinin in Aether leicht löslich, das Cinchonin fast unlöslich ist. — Aus der wässerigen Lösung eines Salzes durch ein Alkali gefällt erscheint das Chinin als käsiger Niederschlag, worin es zuerst amorph ist, später krystallinisch wird, ein Molekül Krystallwasser enthaltend; beim Verdampfen aus der alkoholischen Lösung nimmt es eine harzige Beschaffenheit an; aus der mit Ammoniak übersättigten Lösung des schwefelsauren Salzes scheidet es sich nach einiger Zeit in feinen, 3 Mol. Wasser enthaltenden Krystallen ab, welche bei 120° schmelzen. Es löst sich in 1667 Theilen Wasser von 20°, in 900 Theilen siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, flüchtigen und fetten Oelen; die alkoholische Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links, die Ablenkung ist in den Salzen verstärkt. Es schmeckt stark bitter, reagirt alkalisch. Die Salze haben Neigung zu krystallisiren, sind leicht in Alkohol, einige auch in Aether löslich. Chininlösung mit Chlorwasser versetzt färbt sich bei Zusatz von etwas Ammoniak violett, durch überschüssiges Ammoniak smaragdgrün, durch eine concentrirte Lösung von Blutlaugensalz dunkelroth. Wird Chinin mit Kalihydrat erhitzt, so verflüchtigt sich Chinolin; der Rückstand enthält, wenn die Temperatur nicht zu sehr gesteigert war, ameisensaures Kalium. — Setzt man zu einer heißen Auflösung von schwefelsaurem Chinin in concentrirter Essigsäure Weingeist und darauf Jodtinctur, so scheiden sich nach einiger Zeit Krystalle von schwefelsaurem Jodchinin (Herapathit) ab, die im durchfallenden Lichte fast farblos erscheinen, im reflectirten Lichte den schönen grünen Goldkäfer-Metallglanz darbieten; zwei Platten solcher Krystalle so übereinander gelegt, daß die Längsrichtungen sich unter rechten Winkeln kreuzen, sind undurchsichtig (ähnlich wie Turmalin).

Das Cinchonin unterscheidet sich in der Zusammensetzung vom Chinin nur dadurch, daß es halb so viel Sauerstoff enthält; es scheint daher auch in naher, bis jetzt jedoch noch nicht erkannter chemischer Beziehung zu demselben zu stehen. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, von kochendem erfordert es sein 2500faches Gewicht zur Auflösung; auch in Alkohol ist es schwerer löslich als Chinin, in Aether fast gar nicht; die alkoholische Lösung reagirt alkalisch und lenkt im Gegensatze zu dem gewöhnlichen Verhalten der Pflanzenbasen die Polarisationsebene nach rechts. Aus der weingeistigen Lösung krystallisirt es in farblosen glänzenden vierseitigen Nadeln oder Prismen; es schmilzt unter Bräunung bei 240—250° und erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch; bei 220° sublimirt es schon theilweise unter Verbreitung eines aromatischen Geruches. Die Salze des Cinchonins sind leicht krystallisirbar; ihr Geschmack ist ungleich bitterer als derjenige des freien Cinchonins; aus ihrer wässerigen mit Weinsäure versetzten Lösung schlagen saure kohlensaure Alkalien das Cinchonin nieder, während die Chininsalze unter denselben Umständen keine Fällung geben. Mit Chlorwasser und Ammoniak geben

sie nicht wie die Chininsalze eine grüne Färbung, sondern nur einen gelblich weißen Niederschlag.

Unter Chinoïdin versteht man ein aus den Mutterlaugen von der Darstellung des Chinins und Cinchonins abgeschiedenes Präparat, welches außer etwas Chinin und Cinchonin und einer harzigen an der Luft sich braun färbenden Substanz hauptsächlich Chinidin, eine die Polarisationsebene des Lichts rechts ablenkende Modification des Chinins mit 2 Molekülen Wasser, und diesem auch in der arzneilichen Wirkung gleichend, enthält. Erhitzt man das schwefelsaure Salz dieser Basis oder schwefelsaures Chinin mit Wasser und etwas Säure einige Stunden auf 130°, so wird daraus schwefelsaures Chinicin, welches aus seinen Lösungen als flüssiges Harz abgeschieden wird, die Polarisationsebene nach rechts ablenkt und so stark basisch ist, daß es Ammoniak aus dessen Salzen austreibt. Aus dem Cinchonin und Cinchonidin entsteht auf dieselbe Weise das ähnliche Cinchonicin, welches die Polarisationsebene nur schwach nach rechts ablenkt.

Aricin, Cinchovatin, $C_{23}\,H_{26}\,N_2\,O_4$, dem Brucin isomer, kommt in der Cusco- und Jaën-Chinarinde vor. Es bildet farblose, bitter und darauf scharf schmeckende, kaum in Wasser lösliche Nadeln, die bei 188° schmelzen.

§. 240. Von anderen bekannten Pflanzenalkaloiden mögen noch folgende erwähnt werden:

Das Berberin, $C_{20}\,H_{17}\,NO_4$, ist in dem Holze, besonders der Wurzel des Berberitzenstrauches (Berberis vulgaris), in der Columbowurzel (Cocculus palmatus), dem Columboholze (Coscinium fenestratum) und in einer westafrikanischen, dort zum Gelbfärben dienenden Rinde enthalten. Aus der Berberiswurzel wird es dargestellt durch Auskochen mit Wasser, Behandeln des abgedampften Extractes mit heißem Alkohol, Abdestilliren des Alkohols und Umkrystallisiren der beim Stehen des Rückstandes ausgeschiedenen Krystallmasse aus heißer wässeriger oder alkoholischer Lösung. Es krystallisirt in kleinen gelben Nadeln, ist leicht in kochendem, wenig in kaltem Wasser und Alkohol löslich. Mit Kalkmilch oder Bleihydroxyd destillirt liefert es Chinolin. — Außer diesem Stoffe findet sich in der Wurzel von Berberis vulgaris das Oxyacanthin, $C_{32}\,H_{46}\,N_2\,O_{11}$, ein weißes amorphes, im Sonnenlichte sich gelb färbendes Pulver, welches aus Alkohol und Aether in feinen Prismen krystallisirt, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether aber löslich ist.

Das Piperin, $C_{17}\,H_{19}\,NO_3$, findet sich in den verschiedenen Pfefferarten, und wird aus dem weißen Pfeffer durch Ausziehen mit Alkohol und Reinigung mit Kalihydrat gewonnen. Es bildet farb-, geruch- und geschmacklose Prismen, die bei 100° schmelzen, und sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol lösen; die Lösung schmeckt scharf pfefferartig. Beim Erhitzen mit Natronkalk giebt es Piperidin, $C_5\,H_{11}\,N$. Letzteres entsteht auch neben Piperinsäure beim Kochen von Piperin mit alkoholischer Kalilösung.

Sinapin, $C_{16}\,H_{23}\,NO_5$, findet sich als sulfocyansaures Salz im

weißen Senfsamen, läßt sich aber seiner leichten Zersetzbarkeit wegen nicht isoliren.

Das Cocaïn, $C_{17} H_{21} NO_4$, findet sich neben einer flüchtigen Base, Hygrin, in den Cocablättern (von Erythroxylon Coca), und wird aus dem wässerigen Auszuge der Blätter durch essigsaures Blei gefällt; durch Zersetzung des Bleiniederschlages und nachherige Reinigung erhält man es in farb- und geruchlosen Prismen, die bei 98° schmelzen, in kaltem Wasser wenig löslich, leichter in Alkohol und sehr leicht löslich in Aether sind, stark alkalische Reaction und schwach bittern Geschmack zeigen; seine Salze sind krystallisirbar. Das Cocaïn zeigt nicht die eigenthümlichen Wirkungen der Cocablätter, die in ihrer Heimat viel als belebendes Mittel genossen werden.

In den arzneilich angewandten Calabar-Bohnen (den Samen von Physostigma venenosum) kommt das Physostigmin, $C_{15} H_{21} N_3 O_2$, vor; es bildet eine gelbe amorphe, bei 45° schmelzende Masse, die in Wasser wenig löslich ist, leicht dagegen in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, sehr stark alkalisch reagirt und äußerst giftig ist. Es findet hauptsächlich in der Augenheilkunde Anwendung, da seine Lösung eine sehr starke Contraction der Pupille bewirkt.

Der wirksame Bestandtheil der brechenerregenden Ipecacuanhawurzel (Cephaëlis Ipecacuanha) sowie verschiedener ähnlich wirkender Pflanzen aus den Familien der Rubiaceen und Violarieen ist das seiner Zusammensetzung nach noch unbekannte Emetin. Dasselbe ist ein weißes, bei 70° schmelzendes, in Wasser wenig, leicht in Alkohol lösliches Pulver, welches schon in sehr geringer Menge heftiges Erbrechen bewirkt.

Bei der Destillation der Chinaalkaloide und einiger anderer Pflanzenbasen mit Kalihydrat bilden sich einige andere Basen (Chinolinbasen), welche große Aehnlichkeit mit gewissen im Steinkohlentheer vorkommenden Körpern haben, und vielleicht mit diesen identisch sind. Die bekannteste dieser Verbindungen ist das Chinolin, $C_9 H_7 N$, eine farblose, ölige, im Geruch entfernt an Blausäure erinnernde und brennend scharf schmeckende Flüssigkeit von 1,08 spec. Gew., in Wasser wenig löslich, leicht dagegen in Alkohol; es siedet bei 238°. Beim Erwärmen mit Jodamyl giebt es Amylchinolinjodür, welches beim Erwärmen mit Kali einen schönen, freilich nicht sehr beständigen, blauen Farbstoff, Jodcyanin, $C_{28} H_{35} N_2 J$, liefert, welcher im Handel unter dem Namen Cyanin vorkommt. — Dem Chinolin homolog sind das Lepidin, $C_{10} H_9 N$, und das Cryptidin, $C_{11} H_{11} N$, welche sich ihm sehr ähnlich verhalten.

Dritte Gruppe.

Pflanzenfarbstoffe, Bitterstoffe ꝛc.

§. 241. Obschon die überwiegend größte Zahl der Pflanzenstoffe farblos ist, so macht doch die lebende Pflanzenwelt im Ganzen den

Eindruck, als wären gefärbte organische Verbindungen darin reich vertreten. Die dem Lichte und der Luft zugewendeten Pflanzenorgane erscheinen immer entweder in dem allverbreiteten grünen Farbenschmucke der Blätter mit seinen mannigfaltigen helleren und dunkleren Abstufungen nach anderen Farbentönen hin, oder in dem bunten hochzeitlichen Schmucke der Blüthen, in der goldenen, rosigen, purpurnen und sonst vielfach wechselnden Pracht der Früchte, oder in dem eintönigen Grau und Braun der Rinden. Alle diese verschiedenen Färbungen rühren her von Stoffen, welche meistens in verhältnißmäßig nur kleinen Mengen vorhanden sind, und sich in den äußeren Zellschichten der Pflanzenoberfläche theils auf feste Theile des Zellinhaltes aufgelagert, theils in der Zellflüssigkeit aufgelöst, auch wohl, jedoch seltener, in die Zellwände selbst eingelagert befinden. Gewisse Pflanzenstoffe trifft man nur da an, wo eine Lichteinwirkung stattfinden konnte, also nicht bei Pflanzen, welche überhaupt der Lichteinwirkung entzogen waren, ebenso bei den am Lichte entwickelten Gewächsen nicht in den inneren Theilen der Stengelgebilde und in den Wurzeln. — Viele Pflanzenfarbstoffe bilden sich erst aus ursprünglich farblosen Bestandtheilen der Zellsäfte, wenn diese aus dem organischen Zusammenhange mit der lebenden Pflanze getrennt, der Einwirkung der Luft oder der gleichzeitigen Mitwirkung von Ammoniak unterliegen. Derartige Stoffe unterscheidet man als Chromogene von den ursprünglich gefärbten Pigmenten. Unter den so entstehenden oder überhaupt den aus der Zersetzung anderer organischer Verbindungen hervorgegangenen Farbstoffen befinden sich gerade vorzugsweise diejenigen, welche als Pigmente zu Färbereizwecken dienen und daher zu einer mehr oder weniger ausgedehnten technischen Anwendung kommen. In welchem Zusammenhange bei den organischen Stoffen die Färbung mit der chemischen Zusammensetzung steht, darüber läßt sich im Allgemeinen nichts weiter sagen, als daß neben den anderen physikalischen Eigenschaften das Verhalten eines jeden Stoffes zum Lichte, mithin auch seine Färbung von der Zusammensetzung abhängig ist, wie sich dies ja schon in den bleichenden Wirkungen des Chlors und unzähligen anderen Beispielen der Zerstörung einer Farbe durch oft nur geringe Modification in der chemischen Zusammensetzung der betreffenden Verbindung ausspricht.

Das Nähere des Zusammenhangs zwischen jenen Verhältnissen ist uns aber völlig unbekannt. Die Färbung überhaupt von einem gewissen allgemeinen Typus der Zusammensetzung gegenüber demjenigen der farblosen Stoffe herleiten zu wollen, wäre durchaus ungerechtfertigt, ebenso wie wir auch nicht entfernt daran denken dürfen, bei allen Stoffen gleicher Farbe einen gemeinsamen chemischen Charakter aufzufinden. Einem auf der Färbung beruhenden Eintheilungsprincipe folgend, würden wir genöthigt sein, die heterogensten Stoffe zusammenzuwerfen und andere, welche in allen übrigen Beziehungen zusammengehören, weit auseinander zu bringen. Verschiedene Pflanzenfarbstoffe, wie Indigo ꝛc., deren chemische Constitution näher bekannt ist, sind im Vorhergehenden bereits abgehandelt worden, so daß uns hier nur noch diejenigen zur Besprechung übrig bleiben, über deren chemische Stellung bisher noch nichts Näheres er-

mittelt werden konnte. Da die humusartigen Stoffe und die in der Färbung an dieselben erinnernden braunen oder schwärzlichen organischen Verbindungen ohnedies gewöhnlich, wenigstens im technischen Sinne, nicht als Farbstoffe gelten, so ist es um so mehr gerechtfertigt, ihrer hier nicht weiter zu gedenken. Es sollen daher im Folgenden außer den für die allgemeinen Lebensbedürfnisse der Pflanzen wichtigeren Farbstoffen nur diejenigen, welche in den einheimischen landwirthschaftlichen Culturgewächsen vorkommen, und einige von den in allgemein wissenschaftlicher oder technischer Beziehung bedeutungsvollsten besprochen werden. Das Technische des Färbereiprocesses ist für den Landwirth von untergeordnetem Interesse, wenn es auch zum Theil die Erzeugnisse seiner producirenden Thätigkeit, Leinen und Wolle, angeht.

§. 242. Das Chlorophyll oder Blattgrün ist der Farbstoff, welchem die ganze Pflanzenwelt die so charakteristische und allgemeine grüne Färbung ihres Kleides verdankt; wenigstens ist es nach allen bisherigen Beobachtungen wahrscheinlich, daß vielleicht mit nur geringen Modificationen ein und derselbe Farbstoff als Pigment der grünen Pflanzentheile dient. Das Chlorophyll-Pigment kommt niemals in dem Zellsafte gelöst vor, sondern immer nur an feste, gewöhnlich kugelig gestaltete, protoplasmatische Ablagerungen im Innern der Zellen gebunden, denselben so fest und gleichmäßig anhaftend, daß man leicht geneigt sein kann, bei mikroskopischer Betrachtung des Inhaltes chlorophyllführender Zellen, jene Kügelchen für den Farbstoff selbst zu halten. Sie erscheinen entweder der Zellwand regellos, zuweilen auch (bei verschiedenen Algen) bandförmig oder sternförmig geordnet, anliegend, oder im Zellsafte schwimmend, oder in der Umgebung des Zellenschlauches. Das Gewicht der Chlorophyllkörner übertrifft dasjenige des denselben anhaftenden Farbstoffes ganz bedeutend. Die Menge derselben im Verhältnisse zum Gewichte der ganzen Pflanze ist etwa der geringen Menge von Farbstoffen, welche auf unsern gefärbten Zeugen befestigt sind, zu vergleichen. Die gesammten Blätter eines großen Baumes enthalten kaum genug Chlorophyll, um damit eine vollständige Analyse ausführen zu können. — Das älteste Verfahren zur Darstellung des Chlorophylls wurde von Berzelius angegeben. Darnach wurden die Blätter mit Aether ausgezogen, der fast zur Trockne verdampfte Rückstand zur Abscheidung einer wachsartigen Substanz mit Alkohol behandelt; aus dem durch Verdunsten der alkoholischen Lösung erhaltenen Rückstande löste Salzsäure den Farbstoff, der durch Wasser aus derselben wieder gefällt, in Kalilauge gelöst und wieder durch Essigsäure niedergeschlagen wurde. Wenn Berzelius diese erhaltene grüne Masse für reines Chlorophyll hielt, so ist diese Annahme nach unseren jetzigen Erfahrungen über die leichte Zersetzbarkeit des Chlorophylls durch die genannten Reagentien für nicht richtig zu halten. Man wendet jetzt zur Darstellung des Chlorophylls meistens die von Fremy angegebene Methode an, welche darin besteht, daß man einen alkoholischen Auszug von Blättern mit Thonerdehydrat schüttelt und den gewaschenen Niederschlag mit Alkohol auskocht. Auf diese Weise erhält man eine dunkelblaue, erdige, in Wasser unlösliche Masse, welche

sich in Alkohol, Aether, Säuren und Alkalien mit im reflectirten Lichte grüner, im durchfallenden Lichte blutrother Farbe löst. Aus den Lösungen in Schwefelsäure und Salzsäure wird es durch Wasser wieder gefällt. Bringt man in die salzsaure Lösung Zink, so entfärbt sich das Chlorophyll durch einen Reductionsproceß, der ebenso auch durch andere reducirende Gemische, z. B. eine alkalische Traubenzuckerlösung, bewirkt werden kann; durch Oxydation an der Luft beim Abdampfen der mit Zink versetzten salzsauren Lösung wird die grüne Farbe wieder hergestellt. Ueber 200° erhitzt zersetzt sich das Chlorophyll, ohne vorher zu schmelzen. Die alkalischen Lösungen werden im Sonnenlichte schnell entfärbt. — Die Angaben über die Zusammensetzung des Chlorophylls sind sehr schwankend, was seinen Grund wahrscheinlich darin hat, daß es so außerordentlich schwierig ist, den reinen Farbstoff zu erhalten, weshalb auch die bisher analysirten Körper nicht immer die reine Verbindung gewesen sein werden. Es ist sogar noch zweifelhaft, ob Stickstoff mit zu den Elementarbestandtheilen des Chlorophylls gehört. Dasselbe gilt vom Eisen, denn wenn es auch durch vielseitige Versuche erwiesen ist, daß ohne Gegenwart von Eisen keine Chlorophyllbildung in den Pflanzen stattfinden kann, daß dieselben vielmehr ohne Eisen farblos (chlorotisch) bleiben, so ist noch nicht erwiesen, ob das Eisen zu den Elementarbestandtheilen des Chlorophylls gehört, oder ob seine Gegenwart in den Pflanzensäften auf andere Weise die Bildung des Farbstoffes ermöglicht.

Die Entstehung des Chlorophylls steht immer in nahem Zusammenhange mit dem Vorgange der Sauerstoffabscheidung, welche in allen chlorophyllführenden Organen unter Mitwirkung des Lichtes stattfindet, und stets von einer Assimilirung absorbirter Kohlensäure begleitet ist. Man findet daher Chlorophyll fast nur in den vom Lichte getroffenen Organen und es verschwindet aus denselben, wenn sie dem Lichte längere Zeit entzogen werden. Nur die Keimpflänzchen der Coniferen ergrünen ohne Mitwirkung des Lichtes. Ueber die Einwirkung der verschiedenfarbigen Lichtstrahlen auf das Ergrünen der Pflanzen angestellte Untersuchungen haben ergeben, daß dasselbe am schnellsten im weißen und gelben Lichte, am langsamsten im blauen Lichte erfolgt. Außer dem Lichte ist auch eine bestimmte Temperatur, die für verschiedene Pflanzen sehr variirt, für die Entstehung des Chlorophylls nothwendig. Im Allgemeinen scheint das Chlorophyll der Lichtentziehung um so mehr zu widerstehen, je mehr alle sonstigen Lebensvorgänge, namentlich das auf Vermehrung der Zellen beruhende Wachsthum gehemmt sind: daher behalten die Blätter der Pflanzen in den Gewächshäusern während des Winters ihre kräftige grüne Färbung, selbst an stark beschatteten Standorten und bei trübem Himmel an kurzen Tagen, wenn nur die Temperatur niedrig genug ist, während alle bei gehemmter Lichtwirkung erzeugten Organe ein um so bleichsüchtigeres Ansehen darbieten, je rascher sie zur Entwickelung gekommen sind. Ist die Temperatur bis zu gänzlicher Unterdrückung des Wachsthums vermindert, ohne daß daneben andere das Leben der Pflanzen störende Momente eintreten, so verschwindet das schon vorhanden gewesene Chlorophyll häufig auch dann nicht, wenn die

Pflanzen für längere Zeit dem Lichte ganz entzogen bleiben. Bei vielen Gewächsen bewirkt Erniedrigung der Temperatur unter das ihrem Vegetationsproceſſe zuträgliche Wärmeminimum eine Modificirung des Chlorophylls zu einem gelben, röthlichen oder braunen Farbſtoffe. Solche Winterfärbung iſt nicht zu verwechſeln mit derjenigen, welche aus einem eigentlichen Abſterben der Blätter in Folge wirklichen Erfrierens oder aus anderen Urſachen hervorgeht. Es zeigt ſich hierin ſelbſt bei Pflanzen, die einander nahe verwandt ſind, z. B. bei den Coniferen, ein auffallender Unterſchied, indem den einen nicht anzuſehen iſt, daß ſie ſich in einem durch Temperaturerniedrigung deprimirten Zuſtande befinden, die anderen denſelben ſogleich durch Bräunung der Blätter verrathen; letztere färben ſich alsbald wieder grün, wenn das Leben durch Wärme neu angeregt iſt. — Zur Erzeugung von Chlorophyll gehört außer dem Lichte das Zuſammenwirken auch aller übrigen Bedingungen, welche der Ernährung und dem Wachsthum der Pflanzen zu Grunde liegen. Daher beurtheilen wir nach der mehr oder minder intenſiven Färbung der Blätter den Geſundheitszuſtand der Culturgewächſe: färben ſich die Saaten an den mit Salpeter oder einem anderen Düngungsmittel überſtreuten Stellen dunkelgrün, ſo erkennen wir daran, daß die Düngung wirkſam geweſen iſt und erwarten auch die weiteren günſtigen Erfolge derſelben. Umgekehrt ſehen wir es einer Pflanze an dem Erbleichen der Blätter an, daß ſie kränkelt und finden die Urſache entweder in unvollkommener Ernährung, in fehlerhafter Bodenmiſchung, in einem Abſterben der Wurzel oder in nachtheiligen Einflüſſen, von welchen ſie durch die Blätter betroffen iſt. Die Erwartung, daß dem dunkleren Grün der Blätter, welches einer Obenaufdüngung kränkelnder Saaten im Frühjahr folgt, auch eine reichlichere Ernte entſprechen werde, trügt nicht ſelten, namentlich wenn die Bodenbeſchaffenheit eine ſolche iſt, daß die Wurzeln von nachtheiligen Einflüſſen, z. B. ſtagnirender Näſſe im Untergrunde, afficirt werden. — Directes Sonnenlicht wirkt verändernd auf das Chlorophyll, denn werden Pflanzen dem Einfluſſe deſſelben ausgeſetzt, ſo tritt bald eine hellere Färbung der unmittelbar von den Sonnenſtrahlen getroffenen Blätter ein, welche an weniger hellen Orten wieder ſchwindet; der Bildung des Chlorophylls ſcheint daher das diffuſe Tageslicht am günſtigſten zu ſein.

Nach den bisherigen Unterſuchungen ſcheint das Chlorophyll kein einfacher Körper zu ſein, ſondern aus mehreren gefärbten Verbindungen zu beſtehen. Kraus gelang es zuerſt, zwei Farbſtoffe daraus zu gewinnen. Schüttelt man eine alkoholiſche Chlorophyllöſung mit Benzol, ſo ſondert ſich die wieder zur Ruhe gekommene Flüſſigkeit in zwei Schichten, von denen die untere eine alkoholiſche Löſung eines von Kraus Xanthophyll genannten gelben Farbſtoffes, die obere eine Löſung des rothen von ihm ſogenannten Cyanophylls in Benzol iſt. Ob auch dieſe beiden Farbſtoffe einfach ſind, oder, wie von anderer Seite behauptet wird, ſelbſt wieder als Gemenge anderer Farbſtoffe anzuſehen ſind, muß noch näherer Unterſuchung vorbehalten werden. In dieſer Beziehung ſcheint die Benutzung des Spectralapparates große Erfolge zu verſprechen. Vielleicht dürfte auch eine von Baeyer zuerſt gemachte

Beobachtung geeignet sein, über die chemische Constitution des Chlorophylls mit der Zeit Aufklärung zu geben. Wenn man nämlich ein Gemenge von Furfurol mit Resorcin oder Pyrogallussäure mit wenig Salzsäure benetzt, so erhält man eine indigoblaue Substanz, welche sich in Wasser mit grüner Farbe löst, und aus dieser Lösung durch Salzsäure in blauen Flocken wieder gefällt wird; auch das Absorptionsspectrum dieser Substanz zeigt große Aehnlichkeit mit demjenigen des Chlorophylls.

Was die physiologische Bedeutung des Chlorophylls betrifft, so wissen wir vorläufig nur so viel darüber, daß seine Gegenwart für die Assimilation der Kohlensäure, also überhaupt für die Bildung neuer organischer Substanz in den Pflanzen, durchaus nothwendig ist. Da das Chlorophyll unter dem Einflusse des Lichtes fortwährend zersetzt (und auch neu gebildet) wird, so läßt sich vermuthen, daß es vielleicht in Kohlehydrate umgewandelt wird, eine Vermuthung, die durch die eben angeführte Baeyer'sche Beobachtung etwas an Wahrscheinlichkeit gewinnt, wenn man sich an die nahen Beziehungen des Furfurols zu den Kohlehydraten erinnert. Nach Wiesner dagegen soll die Wirkung des Chlorophylls darin bestehen, daß es sich auf Kosten des in der Kohlensäure enthaltenen Sauerstoffs oxydirt, also als ein Reductionsmittel wirkt. Näheres über diesen für die Pflanzenphysiologie so äußerst wichtigen Gegenstand müssen weitere Untersuchungen feststellen.

Eine besondere Modification des Chlorophylls scheint das Blattgelb oder Xanthophyll (nicht mit dem von Kraus so genannten Bestandtheile des Chlorophylls zu verwechseln) zu sein; dasselbe findet sich in absterbenden Blättern an derselben Stelle, wo das Chlorophyll sich befand, und neben mehr oder weniger Chlorophyll; demselben ist es auch durch Unlöslichkeit in Wasser, Löslichkeit in Alkohol, Aether ꝛc. ähnlich. Durch Einwirkung von Säuren wird dieser Farbstoff smaragdgrün, ein Verhalten, welches auch herbstlich gelb gefärbte Blätter beim Eintauchen in concentrirte Schwefelsäure zeigen.

Während viele Blätter im Abschluß der Vegetationsperiode diejenige gelbe Färbung annehmen, welche auf den Getreidefeldern die Reife der Saaten verkündet, werden andere schmutzig grün, andere roth, andere braun; häufig tritt keine dieser Färbungen einzeln hervor, das Laub wird vielmehr bunt schattirt in verschiedenen Farben. Diese Mannigfaltigkeiten lassen sich theils auf ursprünglich vorhanden gewesene Modificationen von Chlorophyll, theils auf die Gegenwart anderer Farbstoffe, auch wohl auf verschiedenartige Zersetzungseinwirkungen zurückführen. — Bemerkenswerth ist es, daß das Rothwerden der Blätter im Herbste hauptsächlich bei solchen Pflanzen stattfindet, deren Früchte sich durch eine gleiche Färbung auszeichnen. Nicht selten sind schon die frischen Blätter roth statt grün gefärbt; und ist diese Färbung, namentlich wo sie recht intensiv hervortritt, gewöhnlich ein Varietäts-Charakter, z. B. bei Atriplex hortensis var. ruberrima, bei manchen Begonien, bei Dracaena ferrea, der Blutbuche ꝛc., jedoch kann sie auch der Species eigenthümlich sein; häufig beschränkt sie sich auf einzelne Theile des Blattes oder Stengels,

namentlich auf den Rand und die Umgebung der Gefäßbündel, und wechselt nach Witterungs- und Bodeneinflüssen, so daß sie unter Einflüssen, welche ein üppigeres Wachsthum hervorbringen, verschwindet, bei deprimirter Vegetation stärker zum Vorschein kommt. In vielen Fällen participiren an der rothen Färbung nicht die eigentlichen Chlorophyllkügelchen, indem sie nur von einem in dem Zellsafte gelösten Farbstoffe herrührt, während die Chlorophyllkügelchen innerhalb der mit solchem Safte gefüllten Zellen unter dem Mikroskope grün erscheinen; man findet jedoch auch den körnigen Inhalt der Zellen roth gefärbt. Man hat das rothe Pigment Erythrophyll genannt, kennt aber von seiner Entstehungsweise und seinen Eigenschaften noch viel zu wenig, um etwas Befriedigendes darüber aussagen zu können. Der in dem Zellsafte der Blätter und Früchte enthaltene rothe Farbstoff scheint in seiner Entstehung vom Chlorophyll ganz unabhängig zu sein; in Aether ist er unlöslich, leicht löslich aber in Wasser und Alkohol; beim Abdampfen seiner wässerigen Lösung wird er braun, indem sich humusartige Stoffe daraus bilden.

Wir müssen hier noch einmal im Allgemeinen der Farbenveränderung gedenken, welche überall an grüngefärbten Pflanzentheilen sich zeigt, sobald der Zellinhalt dem Bereiche der normalen Lebensvorgänge entzogen anderweitigen zersetzenden Einflüssen anheimfällt, wie sie durch parasitische Organismen, durch Zerreißung der Zellen, durch Frost oder zu hohe Temperatur, und mannigfaltige andere äußere oder innere Ursachen herbeigeführt werden. Für den Landwirth ist diese Farbenwandlung besonders wichtig als Maßstab zur Beurtheilung der Veränderungen, welche Gräser, Klee und andere zur Viehfütterung bestimmte Pflanzen beim Trocknen oder andern die Conservirung derselben bezweckenden Proceduren erleiden. Je günstiger die Bedingungen für ein beschleunigtes Austrocknen jener Pflanzen sind, um so besser conserviren sich sämmtliche Bestandtheile, unter diesen das Chlorophyll; und es läßt sich daher mit Recht die Güte des Heues, sofern sie von der Art der Gewinnung durch bloßes Trocknen abhängig ist, nach der Farbe beurtheilen. Auf das durch Selbsterhitzung dargestellte Braunheu hat dies keine Anwendung: die charakteristische Färbung solchen Heues ist hervorgebracht durch einen Zersetzungsproceß, an welchem die Atmosphärilien sich nicht betheiligten, und wobei sie also auch keinen Verlust an werthvollen löslichen Bestandtheilen der Blätter herbeiführen konnten.

Als das sicherste Mittel, bei grünen Pflanzentheilen, welche im getrockneten Zustande aufbewahrt werden sollen, das Chlorophyll möglichst unversehrt zu erhalten, bewährt sich meistens das Eintauchen derselben in siedendes Wasser und darauf folgendes möglichst beschleunigtes Trocknen bei nicht erhöhter Temperatur. Wie sehr das Chlorophyll der Siedehitze widersteht, wenn dieselbe rasch wirkt und dadurch zugleich das Eiweiß des Zellsaftes coagulirt wird, sehen wir an unsern grünen Gemüsepflanzen. Die dunkelgrüne Modification des Chlorophylls in einigen derselben, z. B. dem Grünkohl, dem Spinat, wird im Magen und Darmkanal so wenig verändert, daß sie in die Excremente mit übergeht und deren Färbung bedingt.

In den im Dunkeln wachsenden (etiolirten) Pflanzen bildet sich ein gelber Farbstoff, der in seinem Vorkommen ꝛc. große Aehnlichkeit mit dem Chlorophyll hat; er löst sich in Alkohol und Aether, die Lösung wird durch Salzsäure oder Schwefelsäure erst grün, dann blau gefärbt. Man hat diesem Farbstoffe den Namen Etiolin gegeben.

§. 243. Die Farbstoffe der Blüthen sind ebenfalls noch wenig bekannt. In den Zellen der Blüthenorgane finden sich die Pigmente theils im Zellsafte gelöst, theils auf dem körnigen Zellinhalte abgelagert; gewisse Farbeneffecte werden weniger durch entsprechende Pigmente als durch Organisationsverhältnisse hervorgebracht, z. B. die weiße Färbung sehr gewöhnlich durch an und für sich farblose, aber lufterfüllte Zellen; ein und dasselbe Pigment kann je nach seiner Reichlichkeit oder nach den Zellsäften, worin es sich befindet, namentlich auch nach der Combination mit anderen Farben, ob z. B. Zellschichten mit andern Farben darunter oder darüber liegen, sehr verschiedene Effecte bedingen. Es ist wohl nicht zu bezweifeln, daß gewisse Blüthenfarbstoffe bei der Entwickelung ursprünglich innerhalb der Blüthenknospe grün gefärbter Organe aus einer chemischen Metamorphose des Chlorophylls hervorgehen; völlig ungerechtfertigt ist es aber, dies auf alle Blüthenfarben auszudehnen und die Entstehung der einen aus Oxydations-, der anderen aus Desoxydationsvorgängen oder aus abwechselnder Aufnahme und Verlust der Elemente des Wassers herzuleiten. Wenn man die Blüthenfarbstoffe nach gewissen allgemeinen unterscheidenden Merkmalen classificiren wollte, so würde dazu die Art der Färbung, also etwa eine Eintheilung in gelbe, blaue und rothe Farben nicht geeignet sein, da gleiche Färbung von Stoffen, welche ihrer chemischen Natur nach weit auseinander liegen, herrühren kann, und umgekehrt ein und derselbe Stoff durch geringe Modification in seiner Zusammensetzung die Farbe wechselt. Man findet die Blüthenfarben bald an unlösliche körnige Ablagerungen gebunden, bald im Zellsafte gelöst; einige sind durch Löslichkeit in Alkohol und Aether ausgezeichnet, andere lösen sich in diesen Flüssigkeiten nicht, wohl aber in Wasser und wässerigem Weingeist. Der zur letzteren Kategorie gehörige Farbstoff gewisser blauer Blumen, Cyanin genannt, wird durch Säuren roth, durch Alkalien grün gefärbt; die saure Lösung entfärbt sich mit Zink in Berührung, färbt sich aber wieder bei Luftzutritt. In den Blüthenblättern der gelben Narcissen ist ein in Aether löslicher krystallisirbarer und sublimirbarer gelber Farbstoff enthalten. Die Farbstoffe anderer gelber Blumenblätter sind theils löslich, theils unlöslich in Wasser; das in Alkohol lösliche, in Wasser unlösliche Xanthin wird durch Säuren blau gefärbt. Die Petala von Papaver Rhoeas geben mit Kalkwasser oder einer Lösung von kohlensaurem Natrium ausgezogen eine rothe Flüssigkeit, welche durch Aetzkali grün, durch Salzsäure hellroth gefärbt wird. Der rothe Farbstoff der Rosen färbt sich mit Säuren dunkelroth, mit Alkalien grün.

Mit dem Verschwinden des Chlorophylls hört bei allen Blüthenorganen die Abscheidung von Sauerstoffgas am Tage auf; sie geben alsdann bei Tage sowohl wie bei Nacht Kohlensäure an die Luft ab.

Als Beispiele besonderer Blüthenfarbstoffe sind hier noch zu erwähnen die im Safflor und im Safran vorkommenden, welche wegen ihrer technischen Benutzung als Färbungsmaterialien etwas genauer untersucht sind. — Der Safflor, ein schönes aber wenig dauerhaftes Färbematerial, besteht aus den kaum aufgebrochenen Blüthen von Carthamus tinctorius, einer aus Aegypten stammenden, in Ostindien und Südeuropa, versuchsweise auch bei uns cultivirten Pflanze. Es ist darin ein rother und ein gelber Farbstoff enthalten. Das Safflorgelb, $C_{12} H_{16} O_8$, wird dargestellt durch Extraction der Blüthen mit Wasser, Zusatz überschüssiger Bleizuckerlösung zu dem mit Essigsäure schwach angesäuerten Auszuge, Fällung der von dem Bleiniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit mit Ammoniak, wodurch eine Verbindung von Safflorgelb mit Bleioxyd niedergeschlagen wird, und Zersetzung dieser Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure. Die wässerige Lösung dieses gelben Farbstoffes bräunt sich alsbald an der Luft. — Das Safflorroth, Carthamin, $C_{14} H_{16} O_7$, ist der beim Färben mit Safflor (zur Erzeugung eines schönen Rosenroths auf Baumwolle und Seide) in Betracht kommende Farbstoff, dessen Menge in dem Safflor nur 0,5 Procent beträgt, während diejenige des gelben Farbstoffes viel bedeutender ist. Es ist in dem mit kohlensaurem Natrium bereiteten Extracte des zuvor mit Wasser erschöpften Safflors enthalten. Gereinigte Baumwolle nimmt daraus den Farbstoff auf, nachdem die Lösung mit Essigsäure neutralisirt war. Aus der auf diese Weise gefärbten Baumwolle zieht man das Carthamin wieder mit Soda aus, und fällt es dann mit Citronensäure. Der Niederschlag ist amorph, schleimig und schön carmoisinroth gefärbt, getrocknet bekommt er ein kolibriglänzendes Ansehen. In Wasser ist der Farbstoff wenig, leichter in heißem Alkohol löslich; namentlich die alkalischen Lösungen sind sehr zur Veränderung am Lichte und durch Oxydation geneigt. — Der Safran besteht aus den getrockneten Narben von Crocus sativus. Er enthält außer einem gelben ätherischen Oele und einigen anderen Stoffen den Polychroit, einen rothen Farbstoff, welcher in Alkohol leicht, in Aether schwer löslich, gegen Lichteinwirkung ziemlich beständig ist, von concentrirter Schwefelsäure blau, von Salpetersäure grün gefärbt wird. Seinen Namen hat er davon, daß diese Färbungen bald in andere übergehen.

§. 244. Die Krappfarbstoffe. Unter Krapp versteht man die Wurzel der Färberröthe (Röthe), d. i. einiger Arten von Rubia, besonders R. tinctorum, zu der, nach dieser Gattung benannten, Pflanzenfamilie der Rubiaceen gehörig. Er ist in vielen Ländern Gegenstand einer sehr sorgfältig betriebenen und unter entsprechenden günstigen klimatischen und Bodenverhältnissen gewinnbringenden Cultur, welche besonders im südlichen Frankreich, im Elsaß, in Belgien, Holland, Rheinbaiern und selbst im nördlichen Deutschland betrieben wird. Von der im Mittelalter für ihn gebräuchlichen Bezeichnung verantia oder varantia rührt der französische Name Garance her und darnach ist wieder das Präparat Garancin benannt. Alizarin, der ursprünglich levantische Name für die Pflanze, bezeichnet jetzt die von dort ungemahlen im

Handel vorkommende Wurzel. Nach den über die Cultur gemachten Erfahrungen scheint der Kalkgehalt des Bodens von besonderem Einfluß auf die Güte des Krapps, d. h. auf seinen Gehalt an rothem Farbstoff zu sein; außerdem muß der Boden tiefgrundig, kräftig und trocken sein, um einen befriedigenden Ertrag zu geben und die Einerntung der Wurzel zu erleichtern. Der im Herbste vorher tief und locker bearbeitete Boden wird im Frühjahr mit bewurzelten Stecklingen reihenweis bepflanzt, so daß die Pflanzen dicht neben einander zu stehen kommen und die Reihen 8 Zoll von einander abstehen; während des Sommers findet ein sorgfältiges Behacken des Bodens in den Reihen und etwa Mitte Juli das sogenannte Strecken, d. i. ein Zurückbiegen der schräg gelegten Pflanzen, Niederdrücken und Behäufeln derselben, statt. Die Röthe kann schon nach Ablauf des ersten Sommers im Herbste (Herbströthe) oder im darauf folgenden Frühjahr (Frühjahrsröthe) nach Abnahme der Keimpflanzen herausgenommen werden; das so gewonnene vorzugsweise „Röthe" genannte Produkt giebt eine geringere und minder werthvolle Ausbeute an Wurzeln. Oder die Pflanzen bleiben noch einen zweiten Sommer in der Erde, wo sie dann keiner Pflege bedürfen und einen die verlängerte Bodennutzung durch Menge und Güte reichlich bezahlenden größeren Ertrag geben; die Wurzeln dieser zwei- und mehrjährigen Pflanzen sind der eigentliche „Krapp". Die Einerntung geschieht bei trockner Herbstwitterung und wird dabei auf die möglichst vollständige Gewinnung und Reinigung der Wurzeln Bedacht genommen; es folgt unmittelbar darauf das Trocknen, was in nördlichen Gegenden durch einen besonderen Darrungsproceß mittelst künstlicher Wärme geschieht. Durch Klopfen wird die getrocknete Wurzel von gehaltlosen Fasern und adhärirender Erde befreit; zuletzt wird sie in besonderen Mühlen zerkleinert und in dieser Form in den Handel gebracht. Der Werth der vielerlei verschiedenen im Handel vorkommenden Sorten ist nicht nur von der Oertlichkeit, Cultur und Bodenbeschaffenheit, sondern auch von der Zubereitungs- und Aufbewahrungsweise wesentlich abhängig. — Köchlin fand in frischer elsässer Krappwurzel 22 Proc. feste Substanz, wovon 17 auf den farbstoffreicheren fleischigen und 5 auf den inneren holzigen Theil der Wurzel kommen. Den Aschengehalt fand man in verschiedenen Krappsorten zwischen 5 bis 10 Procent der trockenen Substanz. In den Zellen des noch frischen Rindenparenchyms der Wurzel befindet sich eine gelbliche klare Flüssigkeit, welche sich erst beim Absterben der Zellen und durch Zutritt von Sauerstoff röthet, indem das ursprünglich farblose Chromogen erst durch Oxydation zu Farbstoff wird. Der aus dem Parenchym abgepreßte Saft wird durch Zusatz von Ammoniak purpurfarbig, durch Schwefelsäure roth; beim Verdünnen der Schwefelsäurelösung mit Wasser schlägt sich der Farbstoff nieder. — Außer der schon früher erwähnten Ruberythrinsäure findet sich im Krapp noch die Rubichlorsäure (Chlorogenin), $C_{14}H_4O_9$, welche außer im Krapp auch im Kraut der Krapppflanze und im Waldmeister (Asperula odorata) aufgefunden ist, und vielleicht auch in anderen Pflanzen der Rubiaceenfamilie enthalten ist. Die Darstellung geschieht, indem man die

von dem ruberythrinsauren Blei abfiltrirte Flüssigkeit mit Ammoniak versetzt, wodurch ein Niederschlag von Zucker, Bleioxyd und rubichlorsaurem Blei entsteht; derselbe wird mit Wasser ausgewaschen, in Alkohol angerührt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt: der freigewordene Zucker bleibt beim Schwefelblei, die Rubichlorsäure löst sich im Alkohol. Sie ist farblos, löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether. Beim Erwärmen mit Salzsäure wird sie erst blau, dann grün, worauf sich das dunkelgrüne, in Alkalien mit blutrother Farbe lösliche und nach dieser doppelten Färbung benannte Chlorrubin, $C_{12} H_7 O_8$, absetzt, während sich zugleich der Geruch nach Ameisensäure entwickelt.

Außerdem enthält der Krapp noch andere gefärbte Verbindungen, welche aber, wie man wenigstens gewöhnlich annimmt, bei der Färberei keine Rolle spielen. Dahin gehört das in glänzenden gelben, grünlich schimmernden Tafeln oder Nadeln krystallisirende Rubiacin, das zur Zersetzung geneigte gelbe Xanthin und harzige Substanzen. Einen besonderen Bitterstoff im Krapp hat man Rubian und ein eigenthümliches Ferment Erythrozym genannt.

Unter Garancin versteht man ein durch Behandlung von Färberröthe mit Schwefelsäure dargestelltes Präparat, dessen Färbungsvermögen dasjenige des Krapps übertrifft.

Es muß hier noch ein besonderes Verhalten der Krappfarbstoffe im thierischen Körper erwähnt werden: füttert man nämlich Thiere mit Färberröthe, so werden die Farbstoffe in den Knochen abgelagert, so daß diese eine röthliche Färbung annehmen, welche, indem man die Fütterung periodisch wiederholt, in deutlichen Schichtungen auftritt, nach dem Aufhören der Fütterung aber nach und nach verschwindet.

§. 245. Luteolin, $C_{20} H_{14} O_8$, ist der gelbe Farbstoff im Wau, Reseda luteola, einer im südlichen und mittleren Europa vielverbreitet wildwachsenden und als Farbmaterial seit der allgemeineren Anwendung des Quercitronfarbstoffes minder häufig cultivirten Pflanze, welche schon im Alterthum zum Gelbfärben diente. Der Farbstoff ist in allen Theilen der Pflanze, besonders in den Blüthenspitzen und Fruchttheilen enthalten. Aus der Abkochung des Wau setzen sich beim Erkalten grünlichgelbe Flocken ab, welche neben allerlei andern Substanzen Luteolin einschließen, während ein großer Theil desselben gelöst bleibt. Man behandelt die Lösung mit Bleihydroxyd, zersetzt die Bleiverbindung mit überschüssigem Schwefelwasserstoff, kocht das gebildete Schwefelblei mit wenig Wasser aus und filtrirt, woraus sich beim Erkalten das Luteolin in weißlichgelben krystallinischen Flittern ausscheidet. In Alkohol und Aether ist es leichter löslich als in Wasser; die Lösung reagirt sauer. Beim Erhitzen sublimirt es in gelben Nadeln. Mit Alkalien giebt es schön goldgelbe Lösungen, welche an der Luft grün werden. Die wässerige Lösung giebt mit Alaun versetzt einen schwachgelben, mit Zinnchlorür, desgleichen mit essigsaurem Blei einen intensiv gelbgefärbten, mit Kupferoxydsalzen einen grünlich gelben, mit Eisenoxydsalzen einen grünlich braunen Niederschlag.

Aehnliche, aber minder schöne und dauerhafte gelbe Farbstoffe sind

in Serratula tinctoria, Genista tinctoria und Datisca cannabina enthalten.

§. 246. Die Flechtenfarbstoffe. Bereits früher wurde einiger Flechtenfarbstoffe mit besonderer Beziehung auf das Orcin gedacht. Letzteres ist ein allgemeines Zersetzungsprodukt der die Orseille, das Persio (Coudbear) und das Lackmus liefernden ursprünglich farblosen Pflanzenstoffe, welche in einer großen Zahl sogenannter Laubflechten enthalten sind. Diese als Chromogene dienenden näheren Bestandtheile der Flechten sind Säuren, ausgezeichnet durch die eigenthümliche Art von Spaltung, welche sie beim Kochen der wässerigen oder alkoholischen oder barythaltigen Lösung erfahren, und von denen bereits bei der Orsellinsäure (§. 201) und beim Orcin (§. 193) die Rede war. Die Bereitung der Orseille geschieht, indem man die gemahlenen und mit ammoniakhaltigem Wasser (gefaultem Urin ꝛc.) angerührten Flechten an einem warmen Orte mehrere Wochen lang sich selbst überläßt, damit sie einen Fäulnißproceß durchmachen, wobei man noch Kalk zusetzt und die Masse durch wiederholtes Umrühren der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs preisgiebt. Das fertige breiförmige Fabrikat wird in Fässer verpackt und während der Aufbewahrung von Zeit zu Zeit mit frischem Urin befeuchtet. Der Werth desselben ist, wenn bei der Bearbeitung fehlerhafte, den Farbstoff geradezu zersetzende Einflüsse abgehalten waren, hauptsächlich von dem ursprünglichen Chromogengehalte der Flechten abhängig. Die daran reicheren überseeisch (von den canarischen Inseln, den Azoren, Corsica, Sardinien) bezogenen Flechten sind viel gehaltvoller als die einheimischen, und liefern die eigentliche Orseille, während das unter dem Namen Persio oder Coudbear als trockene Masse in den Handel kommende Fabrikat aus minder farbstoffhaltigen einheimischen Flechten dargestellt wird.

Der als Reagens zur Erkennung freier Säuren und Alkalien wichtige Lackmusfarbstoff ist, obschon aus denselben Materialien dargestellt, von dem Hauptbestandtheile der Orseille wesentlich verschieden. Hauptsächlich wird zur Darstellung des Lackmus die Lecanora tartarea benutzt. Die Flechten werden mit wässerigem Ammoniak oder faulem Urin übergossen, unter Zusatz von Potasche und Kalk der Gährung überlassen, dann wird die blaue Flüssigkeit, mit Kreide und Gyps verdickt, in Würfelform gebracht und getrocknet. Die eigentliche Farbe des Lackmus ist roth, die Blaufärbung desselben durch Alkalien also dadurch bedingt, daß es sich mit diesen verbindet, während die Rothfärbung nur aus der Neutralisation des Alkalis mit einer Säure zu erklären ist. Das Lackmus enhält vier besondere Pigmente, von welchen nur eins stickstoffhaltig ist; dieselben sind: Erythrolitmin, $C_{14}H_{26}O_7$, Azolitmin, $C_7H_9NO_4$, Spaniolitmin, $C_7H_6O_6$ und Erythroleïn, $C_7H_{12}O$; der zuerst genannte Körper bildet den Hauptbestandtheil. Das käufliche Lackmus bildet trockene würfelige Stücken und enthält außer den Farbstoffen Kreide, Gyps, Thonerde und Kieselerde beigemengt. Um den Farbstoff daraus als Reagens zu benutzen, bereitet man einen wässerigen Auszug, welcher entweder als solcher, als Lackmustinctur, in Anwendung

kommt, oder mittelſt Papier, welches damit gefärbt iſt. Die Bereitung dieſes Lackmuspapiers geſchieht gewöhnlich, indem man feines Filtrirpapier mit Lackmustinctur tränkt und trocknen läßt, und dies allenfalls noch ein zweites Mal oder ſelbſt öfter wiederholt, bis das Papier hinreichend ſtark gefärbt erſcheint, um den durch eine Säure hervorgebrachten Farbenwechſel deutlich davon unterſcheiden zu können. Ein weit empfindlicheres Lackmuspapier erhält man jedoch, wenn man geleimtes Papier anwendet, da bei ſolchem die aufgepinſelte Tinctur einen dünnen Ueberzug des Pigmentes zurückläßt, deſſen Menge bei gleich deutlicher Färbung weit weniger als bei Anwendung ungeleimten Papiers beträgt, und daher einer entſprechend geringern Menge Säure reſp. Alkalis bedarf, um die andere Färbung anzunehmen. Am beſten bereitet man ſich ein ſolches Papier ſelbſt durch Leimen ſchwediſchen Filtrirpapiers. Neben der zur Erkennung freier Säure dienenden urſprünglich blauen Lackmustinctur oder dem mit derſelben tingirten Papier gebraucht man als Erkennungsmittel für freies Alkali eine Tinctur, welcher durch Zuſatz einer geringen Menge Oxalſäure eine ſchwach rothe Färbung gegeben iſt.

§. 247. Aloïn, $C_{17} H_{18} O_7$, iſt in den verſchiedenen Aloë-Sorten, d. i. dem eingedickten Saft verſchiedener Aloë-Arten Arabiens, vom Cap der guten Hoffnung, Jamaika ꝛc. enthalten, und bildet den weſentlichſten purgirend wirkenden Beſtandtheil dieſes bekannten Arzneimittels. Schwefelgelbe, prismatiſche Kryſtalle von erſt ſüßlichem, hinterdrein intenſiv bitterm Geſchmack, die in kaltem Waſſer und Alkohol ſchwer löslich ſind und in der Wärme zu einer harzartigen Maſſe ſchmelzen. Mit Salpeterſäure behandelt giebt es Chryſamminſäure.

Das Chryſorhamnin, $C_{23} H_{22} O_{11}$, findet ſich neben Rhamnin in den Beeren verſchiedener Rhamnus-Arten, läßt ſich daraus durch Aether ausziehen und aus dieſer Löſung in goldgelben glänzenden Nadeln darſtellen. — Aus den unreifen Beeren von Rhamnus cathartica gewinnt man durch Gährung, Auspreſſen und Abdampfen mit Zuſatz von etwas Alaun und Potaſche die unter dem Namen Saftgrün bekannte Waſſerfarbe, welche durch Säuren roth, durch Alkalien gelb gefärbt wird.

Unter Orlean, dem bekannten Butterfärbemittel, verſteht man ein röthlichgelbes Farbſtoffmaterial, welches aus dem die Samen des ſüdamerikaniſchen Baumes Bixa orellana umgebenden Fruchtfleiſche dargeſtellt wird. Man unterſcheidet darin zwei Farbſtoffe, das Bixin und das Orellin, von denen der erſtere der wichtigſte iſt. Ein ähnlicher, aber davon verſchiedener Farbſtoff iſt in dem Fruchtfleiſche der Spargelfrüchte nachgewieſen.

Das Scoparin, $C_{21} H_{22} O_{10}$, iſt der die harntreibenden Wirkungen des Beſenpfriemkrautes (Spartium scoparium) bedingende gelb gefärbte kryſtalliſirbare Beſtandtheil dieſer bei uns viel verbreiteten wildwachſenden Pflanze, während die narkotiſchen Wirkungen derſelben Pflanze von dem das Scoparin begleitenden alkaloïdiſchen Sparteïn herrühren.

Morindin heißt ein gelber kryſtalliſirbarer, in Waſſer und Alkohol leicht löslicher, mit Alkalien ſich orangeroth färbender Stoff in der Wurzel der oſtindiſchen Morinda citrifolia, welcher vielleicht mit der Ruberythrin-

säure identisch ist, ebenso wie das durch Sublimation daraus dargestellte Morindon mit Alizarin.

Porrissäure (Euxanthinsäure), $C_{19}H_{16}O_{10}$, eine bittersüßlich schmeckende, in glänzenden gelben Nadeln krystallisirende Verbindung, welche den färbenden Bestandtheil des als Pigment benutzten und aus Ostindien nach Europa kommenden Purree ausmacht, welches hauptsächlich aus dem Magnesiumsalze dieser Säure besteht. Die Säure bildet gelbe glänzende Prismen, die schwer in kaltem Wasser, leicht aber in Alkohol und Aether löslich sind.

Das als Malerfarbe dienende Gummigutt enthält als Hauptbestandtheil Gambogiasäure, $C_{20}H_{24}O_4$, eine harzige, kirschrothe Masse, die sich zu einem gelben Pulver zerreiben läßt und mit Basen gelbe amorphe Verbindungen giebt.

Curcumin, $C_{10}H_{10}O_3$, ist der Farbstoff aus der Wurzel von Curcuma longa, aus welcher er durch siedendes Benzol ausgezogen werden kann. Es bildet orangegelbe Prismen, die bei 165° schmelzen, in Wasser fast nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich sind. In Alkalien und kohlensauren Alkalien löst es sich mit rothbrauner Farbe. Wegen dieses Verhaltens dient es als Reagens, hat aber als solches eine noch viel größere Bedeutung gewonnen, um sehr kleine Mengen von Borsäure zu erkennen: taucht man mit Curcuma gefärbtes Papier in eine Flüssigkeit, welche Borsäure gelöst enthält, so färbt sich dasselbe beim Trocknen, selbst wenn freie Salzsäure zugegen war, orangeroth. In einem Mineralwasser z. B. kann man auf diese Weise die Gegenwart von Borsäure nachweisen, indem man das Wasser nach Zusatz von etwas kohlensaurem Alkali durch Eindampfen concentrirt, darauf mit Salzsäure übersättigt, Curcumapapier eintaucht, welches dann, wenn Borsäure zugegen war, nach dem Trocknen roth erscheint.

Das Gentianin, $C_{14}H_{10}O_5$, findet sich in der Wurzel der Gentiana lutea, und bildet feine hellgelbe Prismen, die sich mit intensiv gelber Farbe in Alkalien lösen. Der bittere Geschmack der Gentianwurzeln rührt nicht von diesem Stoffe, sondern von dem Gentiopikrin, $C_{20}H_{30}O_{12}$, einem Glykosid, her.

Die Farbe der gelben Rüben, Daucus Carota, rührt von dem in den Zellen in mikroskopischen Krystallen abgelagerten Carotin, $C_{18}H_{24}O$, her; dasselbe bildet kleine würfelförmige Krystalle, die in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer löslich sind.

§. 248. Das Hämatoxylin, $C_{16}H_{14}O_6$, bietet ein Beispiel eines Chromogens, also eines an und für sich farblosen, oder wenig gefärbten, durch Oxydation in eine gefärbte Verbindung übergehenden organischen Stoffes dar. Es ist im Campecheholz oder Blauholz (von Haematoxylum Campechianum) und dem im Handel vorkommenden Extracte dieses Holzes enthalten. Dieses Holz und sein Extract dienen in Verbindung mit gerbstoffhaltigen Materialien und Eisensalzen zum Schwarzfärben. Aus dem Blauholze oder dessen Extract wird das Hämatoxylin dargestellt durch Digeriren mit Aether; nachdem aus der so gewonnenen Lösung der Aether abdestillirt ist, versetzt man den Rückstand

mit Wasser, und bringt dieses Gemisch unter die Glocke der Luftpumpe über Schwefelsäure; die beim Verdunsten des Wassers sich bildenden Krystalle des Hämatoxylins werden mit wenig kaltem Wasser abgewaschen und zwischen Fließpapier gepreßt. Sie sind um so farbloser, je reiner sie sind, zeichnen sich aus durch süßlichen Geschmack, lösen sich wenig in kaltem, leicht in heißem Wasser. Durch Berührung mit bloßem Sauerstoff erleidet das Hämatoxylin weder in fester Form noch in wässeriger Lösung eine Veränderung; ebenso auch nicht durch Alkalien bei Abschluß des Sauerstoffs; wirken aber Alkalien und Sauerstoff zusammen auf dasselbe, so verwandelt es sich in Hämateïn, $C_{16} H_{10} O_5$, welches mit Basen theils rothe, theils violette, theils blaue Verbindungen bildet. Das Hämateïn-Ammoniak bildet dunkelviolette Krystalle, aus deren Lösung Essigsäure das Hämateïn als braunen voluminösen Niederschlag fällt. Durch die Geneigtheit des Hämatoxylins, bei Gegenwart der kleinsten Mengen eines Alkalis sich in Hämateïn zu verwandeln, und durch die intensive Färbung der so entstehenden Verbindungen, ist es ein ausgezeichnetes Reagens zur Entdeckung freien Alkalis, namentlich in der Luft, wo die Gegenwart kleinster durch kein anderes Mittel nachzuweisender Mengen von Ammoniak sich sofort verräth, wenn die Luft mit Hämatoxylinlösung in Berührung kommt. Schulze empfiehlt daher die Benutzung des Hämatoxylins zu allen agronomischen Untersuchungen, wo Ammoniak erkannt werden soll, welches z. B. aus einer Erde oder einem Düngmaterial bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Erwärmen oder nach Zusatz eines festen Alkalis abdunstet. Man löst zu dem Zwecke jedesmal einige Hämatoxylinkrystalle in destillirtem Wasser auf, tränkt mit dieser Lösung schwedisches Filtrirpapier und setzt das so befeuchtete Papier der zu prüfenden Luft aus; ist Ammoniak zugegen, so färbt es sich sogleich röthlich violett.

Dem Hämatoxylin ähnlich verhält sich das Brasilin, $C_{22} H_{20} O_7$, der Farbstoff im Brasilien- und Fernambukholz. Es bildet kleine rothgelbe Krystalle, die sich in Wasser und Alkohol mit rother Farbe lösen. Von Säuren wird es gelb gefärbt; wird seine Lösung mit Kali neutralisirt, so färbt sie sich roth, durch überschüssiges Kali wird diese Färbung in violett oder blau, durch Ammoniak in carminroth verändert.

Die aus Ostindien stammende Gummilackschildlaus, Coccus lacca, lebt dort auf verschiedenen Ficus-Arten, auf Croton lacciferum und andern sowohl baum- als strauchartigen Gewächsen, aus welchen an der Stelle, wo das weibliche Insekt seine Eier abgelegt hat, eine das Thier nach und nach ganz umhüllende dunkelroth gefärbte zellige Harzmasse ausquillt. Die abgekratzte Harzmasse und die mit derselben noch besetzten Zweige, im Handel unter dem Namen Stocklack vorkommend, enthalten einen durch Wasser daraus extrahirbaren Farbstoff, welcher minder rein abgeschieden Lack-Lack, von adhärirendem Harze größtentheils befreit Lackdye heißt. Das vom Farbstoff größtentheils befreite Harz heißt Körnerlack, das in Beuteln ausgeschmolzene und durch Austrocknen von Unreinigkeiten befreite Harz ist der bekannte Schellack.

Der Purpur der Alten rührte von Seemuscheln (Arten der

Gattungen Murex und Purpura) des mittelländischen Meeres, besonders der Ostküste, her. Diese Schnecken besitzen in der Decke der Athemhöhle eine Drüse mit ein paar Tropfen einer eiterähnlichen Substanz, welche auf Leinwand oder Baumwolle gestrichen unter Entwickelung eines widerlichen Geruches erst grünlich, dann purpurfarbig wird und nun auf den Fasern des Zeuges befestigt ist. Durch Waschen mit Seife tritt die Farbe reiner und feuriger hervor. Dieser Farbstoff ist vielleicht identisch mit Murexid.

Das Sandelholz (von Pterocarpus santalinus) enthält einen durch Alkohol extrahirbaren Farbstoff, Santalin oder Santalsäure, $C_{15}H_{14}O_5$, schön rothe kleine Krystalle, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich sind und von Alkalien mit violetter Farbe gelöst werden.

§. 249. Endlich mögen noch verschiedene andere Pflanzenstoffe unbekannter Constitution hier ihre Stelle finden.

Athamantin, $C_{24}H_{30}O_7$, findet sich in der Wurzel von Athamantha oreoselinum, und bildet in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche Krystalle; giebt mit schwefliger Säure und Salzsäure krystallinische Verbindungen. Die letztere Verbindung zerfällt beim Erhitzen in Baldriansäure, Salzsäure und Oreoselon, $C_{14}H_{10}O_3$, welches durch Kochen mit salzsäurehaltigem Wasser in Oreoselin, $C_{14}H_{12}O_4$, übergeht. Letzteres bildet sich auch neben Angelicasäure beim Kochen von Peucedanin mit alkoholischem Kali. Das Peucedanin, $C_{12}H_{12}O_3$, ist in der Wurzel von Peucedanum officinale und Imperatoria ostruthium enthalten; farblose, stark glänzende Prismen, die bei 75° schmelzen und in Wasser nicht, in Alkohol und Aether dagegen leicht löslich sind.

In den Kokkelskörnern (den Früchten von Anaminta Cocculus) findet sich ein höchst giftiger Stoff, das Pikrotoxin, $C_{12}H_{14}O_5$. Man erhält es durch Ausziehen des alkoholischen Extractes der Kokkelskörner mit Wasser, Fällen mit Bleizucker und Zersetzung des erhaltenen Niederschlages mittelst Schwefelwasserstoff. Es bildet farb- und geruchlose Nadeln von äußerst bitterm Geschmack, die in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leichter löslich sind. Seine Lösung lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach links und reducirt alkalische Kupferlösung. Beim Kochen mit Salpetersäure wird es zu Oxalsäure reducirt. Es wirkt schon in geringen Dosen sehr giftig.

Das Antiarin, $C_{14}H_{20}O_5$, ist der höchst giftige Bestandtheil des javanischen Upasgiftes, welches aus dem Milchsafte von Antiaris toxicaria bereitet wird; krystallisirt in farblosen, in Wasser und Alkohol schwer löslichen Blättchen. Besonders giftig wirkt es, wenn es direct mit dem Blute in Berührung kommt; so tödteten 6 Milligramm unter die Haut gespritzt ein Kaninchen.

Das Quassiin, $C_{10}H_{12}O_3$, ist der bittere Bestandtheil in dem bekannten Quassiaholze, von Quassia amara und excelsa in Südamerika herstammend; feine Krystallblättchen von höchst bitterem Geschmack, in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich.

Santonin, $C_{15} H_{18} O_3$, der wirksame Bestandtheil des Wurmsamens, d. i. den unaufgebrochenen Blüthenknospen von Artemisia santonica, bildet glänzende farblose Prismen von schwach bitterem Geschmack, die in Wasser kaum, in heißem Alkohol leicht löslich sind, bei 170° schmelzen und beim Erkalten krystallinisch erstarren. Im Sonnenlichte färben sich die Krystalle gelb. In großen Dosen wirkt es giftig, in kleinen Dosen bewirkt es Gelbsehen.

Vierte Gruppe.

Aetherische Oele und Kampher.

§. 250. Das mehr oder minder deutliche Hervortreten eigenthümlicher aromatischer, penetranter oder scharfer Gerüche bei den meisten Blüthen und gar häufig in anderen Pflanzentheilen läßt die Gegenwart und Mannigfaltigkeit organischer Stoffe vermuthen, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten. Vermöge dieser ihrer flüchtigen Beschaffenheit lassen sie sich von den Pflanzentheilen, worin sie vorkommen, durch Destillation trennen, und erscheinen im isolirten Zustande entweder als Flüssigkeiten von öliger Consistenz, schwerlöslich in Wasser und von diesem durch stärkeres Lichtbrechungsvermögen ausgezeichnet, oder in fester krystallinischer Form. Die flüssigen Stoffe dieser Art heißen ätherische Oele, die festen Kampher. Sehr häufig kommen beiderlei Stoffe auf ähnliche Weise gemeinschaftlich vor und außerdem auch meistens gemengt mit Harzen. In manchen Pflanzen, z. B. in den zur Familie der Coniferen (Nadelhölzer) gehörigen, demnächst auch den Terebinthaceen, Aurantiaceen, Rutaceen, in vielen Labiaten und Umbelliferen ꝛc., sind sie so reich vertreten, daß alle Organe davon enthalten und stark danach riechen, während anderwärts ihr Vorkommen auf minutiöse, kaum erkennbare Quantitäten beschränkt ist, oder überhaupt nicht mehr nachgewiesen werden kann.

Die Intensität des Geruchs einer Pflanze giebt durchaus keinen Maßstab für die Menge des darin vorhandenen ätherischen Oeles, da sie theils von der Natur des betreffenden Oeles, theils von der Art der Ablagerung abhängig ist. Wenn manche durch Wohlgeruch ausgezeichnete Blüthen nur zu gewissen Tageszeiten duften, so erklärt sich dies entweder daraus, daß sich alsdann die das ätherische Oel einschließenden Behälter öffnen, oder daß dasselbe unter dem Einflusse der veränderten Lichteinwirkung eine Modification in seinen chemischen Eigenschaften erleidet, wobei vielleicht ein eintretender Oxydationsproceß das zunächst Bedingende ist. — Als Ansammlungsherde für größere oder kleinere Mengen ätherischer Oele können die verschiedensten Pflanzenorgane dienen; und zwar findet es sich entweder in besonderen kugeligen Behältern, z. B. in den

Schalen der Früchte von Citronen, Apfelsinen, überhaupt der Citrus-Arten; oder in länglichen Zellgewebslücken, z. B. in den sogenannten Striemen des Kümmels und anderer Doldengewächs-Samen; oder in gefäßartigen Intercellularräumen, welche die ganze Pflanze durchsetzen, wie dies bei den Coniferen der Fall ist; oder ferner mitten zwischen parenchymatischem Zellgewebe in einzelnen damit angefüllten Zellen; oder als vereinzelte Oeltröpfchen in wässerigem Zellinhalte; auch wohl in dem Zellsafte oder in dem fettig-öligen Inhalte der Zellen gelöst. Durch Zerreißung der Behälter, welche ätherisches Oel führen, kann dasselbe sich nebst den begleitenden harzigen Substanzen in das umgebende Zellgewebe und nach außen ergießen. Eine solche krankhafte Infiltration ursprünglich saftführender Zellen mit dem Inhalte jener Behälter und ein Ergießen des ätherisch-öligen Gemisches nach außen findet nicht selten bei den Coniferen statt: es ist hierdurch der Harzfluß und die Entstehung des kienigen Holzes bedingt. — Ueber die Bedeutung der ätherischen Oele für den Lebensproceß der Pflanze können wir eben so wenig wie über die Art ihrer Entstehung etwas Befriedigendes aussagen. Man hat sie geradezu für Secretionsprodukte erklärt, also Stoffe, denen keine weitere Function obliegt, deren sich also der pflanzliche Organismus nur entledige, indem er sie in geeigneten Behältern ablagert oder sie abdunsten läßt. Diese Auffassung kann höchstens auf den Werth einer Hypothese Anspruch machen, und würde auch als solche durchaus nicht generalisirt werden, d. h. weder auf alle ätherischen Oele, noch auf jede Art von Vorkommen derselben Anwendung finden dürfen. Es ist vielmehr wahrscheinlich, daß sie in vielen Fällen eine den vitalen chemischen Vorgängen in der Pflanze unmittelbar dienende Function zu erfüllen haben. Diejenigen, welche den Sauerstoff ozonisiren, können die Uebertragung desselben auf andere Bestandtheile des Zelleninhaltes vermitteln; andere mögen als Regulatoren eines bestimmten Typus der Säftemischung in den Pflanzen dienen, oder wenigstens wesentlich dazu beitragen, daß fremdartige zersetzende Einflüsse fern gehalten werden, gleichwie dies z. B. in gährenden Flüssigkeitsgemischen durch Stoffe dieser Art geschieht. — Was man im Allgemeinen von jedem besonderen Pflanzenstoffe sagen kann in Bezug auf den Wechsel seiner Menge oder auch seiner modificirten Beschaffenheit je nach dem Entwickelungsstadium der Pflanze und nach der Verschiedenheit der klimatischen Einwirkungen des Bodens, Düngers ꝛc., das gilt auch von den ätherischen Oelen: der Grad der Reife, der Standort und verwandte Bedingungen sind daher für den besonderen Werth einer Pflanze, überall wo derselbe von ätherisch-öligen Bestandtheilen abhängig ist, wesentlich entscheidend. — Es darf hier nicht unerwähnt bleiben, daß auch der thierische Körper, wenngleich in viel untergeordneterer Weise, ähnliche Verbindungen erzeugt, wovon das Cantharidin der spanischen Fliegen ein allgemein bekanntes Beispiel darbietet.

§. 251. Die Darstellung der ätherischen Oele beruht vorzugsweise auf ihrer Abscheidung aus den sie enthaltenden und vorher gehörig zerkleinerten Pflanzentheilen oder pflanzlichen Stoffgemischen durch

Destillation mit Wasser. Vermöge der nach Maßgabe der Tension der Dämpfe des ätherischen Oeles bei der Temperatur des kochenden Wassers stattfindenden Verdunstung desselben in den aus dem siedenden Wasser entweichenden Wasserdämpfen findet ein Ueberdestilliren mit dem Wasser auch bei solchen Oelen statt, deren Siedepunkt beträchtlich über 100° liegt. In dem Destillate schwimmt das ätherische Oel auf dem Wasser und wird von demselben abgenommen, befindet sich auch theilweise oder, wenn es sparsam vorhanden war, gänzlich darin gelöst. Im letzten Falle muß das damit geschwängerte Wasser zur Destillation über neue Portionen des Materials verwendet werden, bis sich in dem Destillate Oel von dem Wasser sondert. Schichtet man Pflanzentheile, welche ein flüchtiges Oel enthalten, mit Baumwolle, welche von einem geruchlosen fetten Oele durchtränkt ist, so nimmt letzteres das ätherische Oel auf, und dient dann entweder unmittelbar als Parfüm, oder wird mit einer kleineren Menge Wasser destillirt. Auf diese Weise lassen sich aus einzelnen Pflanzen, z. B. den Blüthen von Reseda, Veilchen, Linden, Lilien, Jasmin, die wohlriechenden Bestandtheile isoliren, welche entweder in zu geringer Menge vorhanden sind, um durch einen einfachen Destillationsproceß gewonnen zu werden, oder hierbei eine das Arom zerstörende chemische Veränderung erfahren würden. Das ätherische Oel der Citronen-, Apfelsinen- und Pomeranzen-Schalen gewinnt man aus den frischen Schalen, indem man diese wiederholt knickt und das aus den hierbei berstenden kugligen Behältern hervorspritzende Oel durch einen Schwamm auffängt, welcher, wenn er gesättigt ist, ausgedrückt wird.

Das aus der Pflanze direct gewonnene Produkt ist stets ein Gemenge verschiedener ätherischer Oele, welche sich sowohl im Siedepunkte und anderen physikalischen Eigenschaften, wie auch in der chemischen Beschaffenheit von einander unterscheiden. Sie lassen sich zum Theil durch fractionirte Destillation von einander trennen, und es ist dann nicht selten der flüchtige Theil sauerstofffrei, der minder flüchtige sauerstoffhaltig; letzterer ist häufig eine aldehydartige Verbindung, welche, indem man das Gemisch über schmelzendem Kalihydrat destillirt, sich in eine von dem Kali gebundene bleibende Säure verwandelt. Anderweitige Arten der Trennung, z. B. durch Salzsäuregas, womit man das Gemisch sättigt, sollen in besonderen Beispielen näher erläutert werden.

Außer den durch den Lebensproceß erzeugten, also namentlich in den Pflanzen vorkommenden ätherischen Oelen giebt es eine große Zahl organischer Verbindungen, welche jenen nach dem allgemeinen Typus der Zusammensetzung und den die ganze Gruppe bezeichnenden physikalischen Eigenschaften nahe stehen, bis jetzt aber nur als Zersetzungsprodukte pflanzlicher oder thierischer Stoffe bekannt sind. Besonders reichlich bilden sie sich unter dem Einflusse höherer Temperaturgrade, befinden sich also unter den Produkten der trockenen Destillation organischer Körper. Einige entstehen bei Gährungs-, Fäulniß- und Verwesungsprocessen. Als Beispiel ätherisch-öliger Verbindungen, welche aus organischen Substanzen von complicirterer Zusammensetzung durch Spaltung hervorgehen, kann das schon früher abgehandelte Bittermandelöl, sofern es aus Amygdalin

gebildet wird, und das Furfurol dienen. Vielleicht läßt sich die Entstehung auch der in den Pflanzen fertig gebildet vorkommenden ätherischen Oele, wenigstens mancher derselben, auf einen ähnlichen Ursprung zurückführen, also auf Verbindungen, deren übrige Spaltungsprodukte in dem Stoffwechsel der Pflanze eine fernere Verwendung finden, während das aus jener Zersetzung hervorgegangene ätherische Oel als eigentliches Secret anzusehen sein würde.

Bei dem Versuche einer schärferen allgemeinen Charakterisirung der ätherischen Oele und einer Eintheilung derselben begegnen wir großen Schwierigkeiten, wenn der Begriff nicht nach willkürlichem Maßstabe in engere, dabei aber consequent gar nicht einhaltbare Grenzen gezogen oder umgekehrt so allgemein gefaßt werden soll, daß auch selbst die organischen Radicale, ihre Oxyde und Hydroxyde, die Aether, viele Aldehyde, Acetone und überhaupt alle durch fehlenden oder geringen Sauerstoffgehalt ausgezeichnete flüchtige organische Substanzen, und selbst substituirte Chlor-, Nitro- ꝛc. Verbindungen, mit hineingezogen werden müssen. Statt des für den hier vorgezeichneten Zweck unfruchtbaren Versuchs einer solchen Charakterisirung und Eintheilung beschränken wir uns auf das Specialstudium einiger von den hauptsächlichsten Repräsentanten der in den Pflanzen vorkommenden ätherischen Oele und Campher, welche bisher nicht auf besondere Radicale zurückgeführt werden konnten.

§. 252. Das Terpentinöl gehört zu den Camphenen oder Terpenen, d. i. einer Gruppe zahlreicher und unter sich theils isomerer, theils polymerer Verbindungen, zusammengesetzt nach der allgemeinen Formel $C_5 H_8$. Die meisten in diese Gruppe gehörenden Körper haben die Formel $C_{10} H_{16}$ und sieden bei 160—170°; andere sieden bei 250 bis 260° und haben die Formel $C_{15} H_{24}$; noch anderen endlich kommt bei einem über 300° liegenden Siedepunkte die Formel $C_{20} H_{32}$ zu. Das Terpentinöl, $C_{10} H_{16}$, ist die Ursache des balsamischen Geruchs der Kiefern, Fichten, Tannen und überhaupt aller Pinus-Arten. Ob das in allen diesen Bäumen und in allen Theilen derselben enthaltene ätherische Oel ein und dasselbe sei, und die äußerlich wahrnehmbaren Verschiedenheiten nur auf geringen Beimengungen oder Modificationen beruhen, oder ob jede Sorte Terpentinöl mindestens zwei besondere Oele gemengt enthalte, kann schon wegen der Differenz im Verhalten gegen Salzsäure und in der ablenkenden Einwirkung auf die Polarisationsebene nicht zweifelhaft sein. Die meisten Untersuchungen sind bisher mit dem im Handel vorkommenden französischen Terpentinöle (aus Pinus maritima) angestellt; wenn vorausgesetzt wird, daß mit diesem dasjenige der einheimischen Nadelhölzer in der Hauptsache übereinstimme, so ist das Wort Terpentinöl mehr im Sinne eines Collectivbegriffes zu verstehen, ähnlich wie der Ausdruck Traubenzucker auch häufig so gebraucht wird, daß Fruchtzucker mit inbegriffen ist. Zur Gewinnung des Terpentinöls, welche eine unter manchen Verhältnissen recht gute Nebennutzung forstlicher Erzeugnisse ist, wird gewöhnlich der Terpentin, d. i. das krankhafte oder in Folge absichtlicher Verletzung aus der Rinde von Nadelhölzern ausfließende Gemisch von Harz und ätherischem Oel benutzt.

Die Abscheidung des ätherischen Oeles aus diesem Gemische geschieht durch Destillation mit Wasser, oder über directem Feuer; im ersteren Falle ist die Ausbeute (etwa $^1/_8$ des Terpentins betragend) geringer, aber die Qualität des Destillationsproduktes besser, da es ganz frei ist von den Produkten der Einwirkung einer zu hohen Temperatur auf das Harz. Anstatt aus Nadelhölzern erst Terpentin zu gewinnen und aus diesem das ätherische Oel abzuscheiden, kann man auch die an letzterem besonders reichen Theile der Bäume, also namentlich kieniges (d. i. mit Terpentin stark durchtränktes) Holz, junge Zweige und Sprossen, Nadeln, Zapfen ꝛc. direct der Destillation unterwerfen, und erhält hierbei um so reinere Produkte, je geringer die dabei in Anwendung kommende Temperatur ist. Die bei langsamer Verkohlung kieniger Hölzer gewonnenen flüssigen theerartigen Produkte enthalten noch viel unverändertes Terpentinöl beigemischt; wird solcher Theer rectificirt, so gewinnt man ein Destillat, welches unter dem Namen **Kienöl** im Handel vorkommt, und aus welchem durch wiederholte Rectification unter Anwendung reinigender Hülfsmittel ein zu gewissen technischen Zwecken, z. B. als Beleuchtungsmaterial (Camphin), sehr brauchbares Produkt erzielt werden kann. Das gewöhnliche, früher viel als Leuchtmaterial dienende **Camphin** ist ein Terpentinöl, bei welchem es besonders darauf ankommt, daß es frei von Harz und auch nur in geringem Grade zur Verharzung (durch Oxydation) disponirt sei; auch darf es keine ätherisch-öligen Beimengungen von zu niedrigem Siedepunkte enthalten, da mit Erniedrigung des Siedepunktes die Feuergefährlichkeit sich steigert. Es läßt sich dies leicht durch fractionirte Destillation, wobei der zuerst übergehende Theil gesondert aufgefangen wird, erreichen; den erst erwähnten Anforderungen sucht man gewöhnlich zu entsprechen, indem man zuerst über Kalkmilch destillirt und dann das Destillat über ungelöschtem Kalk rectificirt.

Anstatt das Terpentinöl als Camphin in den dazu besonders construirten Lampen zu brennen, dient auch ein Gemisch desselben mit dem etwa 4fachen Volumen starken (mehr als 90procentigen) Weingeistes als Leuchtmaterial. Außerdem findet das Terpentinöl Anwendung zu verschiedenen technischen Zwecken, besonders zur Bereitung von Harzfirnissen und als Verdünnungsmittel von Oelfirnißgemischen. Auch darf seine Benutzung zu medicinischen Zwecken, namentlich in der Thierheilkunde, nicht unerwähnt bleiben; auch Ratten können nach **Schulze's** Beobachtungen an Orten, wo sie besonders lästig sind, leicht vertrieben werden, indem man in ihre Löcher und Schlupfwinkel Lappen legt, welche mit recht übelriechendem Kienöl getränkt sind.

Das Terpentinöl ist eine farblose leichtbewegliche, balsamisch penetrant riechende und brennend schmeckende Flüssigkeit von 0,860—0,890 spec. Gew., dessen Siedepunkt zwischen 151—160° liegt; das specifische Gew. des Dampfes ist = 4,698. Im Verhalten zum polosarisirten Licht zeigt das Terpentinöl je nach seinem Ursprunge einen bemerkenswerthen Unterschied: das deutsche, französische und venetianische (von Pinus silvestris, maritima und Larix) lenkt die Polarisationsebene links ab, das englische (aus Pinus australis) rechts, und außerdem existiren Modifi-

cationen, welche sich optisch indifferent verhalten. Es dient als ausgezeichnetes Lösungsmittel für viele feste Körper, namentlich sauerstoffarme organische Verbindungen, und zeigt überhaupt in dieser Beziehung, ebenso was seine eigene Löslichkeit betrifft, den allgemeinen Charakter der ätherischen Oele; in Wasser ist es wenig, aber doch bemerklich löslich; in absolutem Alkohol löst es sich in jedem Verhältniß; mit dem Wassergehalte des Weingeistes vermindert sich die Löslichkeit. Das gegen 260° erhitzt gewesene oder bei geringerer Wärme mit Säuren, Chlorzink ꝛc. behandelte Terpentinöl zeigt sich in seinen physikalischen Eigenschaften mehr oder weniger verändert. — Mit Wasser verbindet sich Terpentinöl in mehreren Verhältnissen: das Hydrat von der Zusammensetzung $C_{10} H_{20} O_2 + H_2 O$, Terpin, oder wegen seiner festen krystallinischen Beschaffenheit Terpentincampher genannt, bildet sich von selbst in wasserhaltigem Terpentinöl, rascher und reichlicher beim Schütteln eines Gemisches von 8 Theilen frisch rectificirtem Terpentinöl, 1 Th. Alkohol und 2 Th. schwacher Salpetersäure; die großen farblosen Krystalle sind in 200 Theilen kaltem, 22 Th. siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, heißem Terpentinöl, kalter Salpetersäure, Essigsäure und in den fetten Oelen löslich; die Lösung verhält sich gegen das polarisirte Licht indifferent; die Krystalle schmelzen unter 100°, nach dem Entwässern in höherer Temperatur bei 150°; der Siedepunkt der entwässerten Substanz liegt bei 254°; das spec. Gew. des Dampfes ist = 6,257. Wird die heiße wässerige Lösung des Terpins mit wässerigen Säuren vermischt der Destillation unterworfen, so geht mit den Wasserdämpfen das hyacinthenähnlich riechende Terpinol, $C_{20} H_{34} O$, über, welches mit einem Gemische von chromsaurem Kalium und Schwefelsäure destillirt Essigsäure liefert. Mit Chlorwasserstoffgas bildet das Terpin sowie das Terpinol eine krystallinische Verbindung. — An der Luft absorbirt Terpentinöl besonders im feuchten Zustande Sauerstoffgas und verwandelt sich dadurch allmälig unter gleichzeitiger Bildung von Ameisensäure in Harze. — Salpetersäure wirkt heftig auf Terpentinöl; unter den Produkten hat man außer Oxalsäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und harzigen Stoffen die krystallisirbare, nach der Formel $C_7 H_{10} O_4$ zusammengesetzte Terebinsäure gefunden, welche bei der trockenen Destillation die ölartig flüssige, bei 210° siedende, durch Erhitzen mit Kalihydrat sich in Wasserstoff, Essigsäure und Buttersäure zersetzende, der Akrylsäure homologe Brenzterebinsäure, $C_6 H_{10} O_2$, giebt. Mengt man, indem dabei Erwärmung vermieden wird, Terpentinöl mit $^1/_{20}$ seines Gewichts concentrirter Schwefelsäure, so erhält man ein dickliches braunrothes Gemisch; gießt man von diesem nach 24 Stunden die obere Schicht ab und unterwirft sie der Destillation, so geht zuerst das optisch unwirksame, dünnflüssige, thymianähnlich riechende, in der Zusammensetzung, dem Siedepunkte und der Dampfdichtigkeit dem Terpentinöl gleichende, aber minder zur Oxydation geneigte Tereben, später das nach der Rectification über Antimonkalium in's Blaue schillernde Colophen über, welches gleichfalls optisch unwirksam ist, aber erst bei 315° siedet. Isoterebenthen hat man ein durch mehrstündiges Erhitzen von englischem Terpentinöl in

einem zugeschmolzenen Glasrohre auf 300° erhaltenes Produkt genannt; dasselbe ist farblos, dünnflüssig, hat das spec. Gew. 0,843, siedet bei 176° und lenkt die Polarisationsebene links ab. Setzt man die Destillation noch weiter fort, so geht bei 360° **Metaterebenthen**, eine dickliche, unangenehm riechende Flüssigkeit von 0,913 spec. Gew., über. — Chlor wird von Terpentinöl reichlich absorbirt; die Einwirkung ist heftig und kann sich bis zur Entzündung steigern; wird sie gemäßigt, so bildet sich ein Chlorsubstitut $C_{10} H_{12} Cl_4$. — Sehr interessant ist das Verhalten des Terpentinöls zu Wasserstoffsäuren: es absorbirt die Dämpfe dieser Säuren und verbindet sich damit; aus solcher Verbindung durch Erhitzen mit Aetzkalk wieder abgeschieden, bietet es die ursprüngliche Zusammensetzung, aber etwas modificirte Eigenschaften dar. Leitet man trockenes Salzsäuregas in Terpentinöl, welches durch Eis abgekühlt ist, und läßt man die Flüssigkeit, nachdem sie sich mit dem Gase gesättigt hat, an einem kühlen Orte stehen, so scheiden sich weiße, campherähnlich aussehende und riechende Krystalle ab, welche von der Flüssigkeit abzupressen und aus weingeistiger Lösung umzukrystallisiren sind, wenn man sie rein haben will. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel $C_{10} H_{16} . H Cl$ ausgedrückt. Diese Verbindung, welche man **künstlichen Campher**, auch **salzsaures Camphen** genannt hat, schmilzt bei 115°, siedet unter partieller Zersetzung bei 165°, ist in Wasser unlöslich, löst sich in 3 Theilen Alkohol, noch leichter in Aether, fetten und ätherischen Oelen. Von weingeistiger Kalilösung wird sie selbst beim Kochen nicht verändert; ebenso läßt sie sich in einer Atmosphäre von Ammoniakdämpfen unzersetzt sublimiren; leitet man aber die Dämpfe über erhitzten Kalk, so wird die Salzsäure von diesem gebunden, und indem zugleich etwas kohlige Substanz sich abscheidet, geht das dem Terpentinöl isomere, die Polarisationsebene aber nicht ablenkende **Camphen** über, welches in seinen physikalischen Eigenschaften dem Tereben ähnlich ist. Der flüssige Theil des Gemisches, aus welchem das salzsaure **Camphen** herauskrystallisirt ist, hat dieselbe Zusammensetzung wie dieses, und bietet auch, mit Ausnahme der Aggregatform, dieselben Eigenschaften dar; es ist eine dickliche Flüssigkeit von 1,017 spec. Gew.; lenkt die Polarisationsebene nach derselben Richtung, wie das Terpentinöl, woraus sie dargestellt ist. Verbindungen, sowohl eine feste wie eine flüssige, welche doppelt soviel Salzsäure enthalten, als das salzsaure Camphen, erhält man, wenn man Terpentinöl mit überschüssigem Salzsäuregas sehr lange in Berührung läßt. Das **feste zweifach salzsaure Camphen**, $C_{10} H_{16} . 2 H Cl$, hat einen thymianähnlichen Geruch, schmilzt bei 42°, giebt, mit Wasser oder Alkohol gekocht, Salzsäure und Terpinol. — Wird Terpindampf über erhitzten Natronkalk geleitet, so entsteht die **Terebentilsäure**, $C_8 H_{10} O_2$, kleine weiße, bei 90° schmelzende und bei 250° destillirende Nadeln, die in kaltem Wasser fast unlöslich, in heißem leichter löslich sind.

§. 253. **Die übrigen Glieder der Camphen-Gruppe** stehen in vielen wesentlichen, sowohl physikalischen wie chemischen Beziehungen dem Terpentinöl ebenso nahe, wie die verschiedenen ätherischen Oele der

Pinusarten untereinander. Manche treten in den Pflanzen gemeinschaftlich mit aldehydartigen oder sonstigen ätherisch-öligen Verbindungen auf, welche anderen Gruppen angehören, oder sie sind, wie das Terpentinöl, begleitet von Harzen. Als Beispiele von solchem gemeinschaftlichen Vorkommen verschiedenartiger ätherischer Oele führe ich das Kümmelöl an, welches aus dem sauerstoffhaltigen Carvol und dem zu den Camphenen gehörigen Carven besteht; ferner das römische Kümmelöl (von Cuminum Cyminum), zusammengesetzt aus dem sauerstoffhaltigen Cuminol und dem Kohlenwasserstoff Cymol; die ätherischen Oele aus Anis, Sternanis, Estragon und Fenchel, welche als gemeinschaftlichen Bestandtheil das sauerstoffhaltige Anisöl und daneben verschiedene Kohlenwasserstoffe der Camphengruppe enthalten. Die bei niederer Temperatur krystallinisch erstarrenden Camphene nennt man Stearoptene.

Die unreifen Wachholderbeeren enthalten zwei durch ungleichen Siedepunkt von einander verschiedene Oele, von denen das flüchtigere, bei 160° siedende, die Polarisationsebene nach links ablenkt, mit Salzsäure nur eine flüssige Verbindung bildet, im feuchten Zustande, sich selbst überlassen, dem Terpin ähnliche Krystalle absetzt; der bei 205° siedende, also minder flüchtige Gemengtheil ist überwiegend in dem Oele der reifen Wachholderbeeren enthalten. Die Wachholderöle haben einen wesentlichen Antheil an dem Geruche, Geschmacke und den sonstigen Wirkungen auf den Organismus, wodurch sich die aus den Wachholderbeeren dargestellten, ebenso die mit ihnen destillirten, oder mit ihrem ätherischen Oele versetzten Branntweine auszeichnen. — Dem Wachholderöl nahe verwandt ist das Sadebaumöl (von Juniperus Sabina).

Das Citronenöl, in besonderen kugeligen Behältern der Citronenschalen enthalten und deren charakteristischen angenehmen Geruch bedingend, wird aus denselben durch Destillation mit Wasser gewonnen, indem man durch scharfes Umknicken der Schalen die Behälter sprengt und das herausspritzende Oel mit einem Schwamm auffängt. Farblose, bei 160—175° siedende Flüssigkeit von 0,84—0,86 spec. Gew., welche die Polarisationsebene rechts ablenkt, mit Salzsäure eine feste und eine flüssige Verbindung von der Zusammensetzung $C_{10} H_{16} . 2 H Cl$ giebt, und unter ähnlichen Umständen wie Terpentinöl ein krystallinisches Hydrat bildet. Durch mehrstündiges Erhitzen auf 300° im zugeschmolzenen Glasrohre verändert es nicht sein Verhalten gegen das polarisirte Licht. — Das Bergamottöl (aus den Schalen von Citrus Limetta) enthält eine geringe Menge eines minder flüchtigen Oeles, siedet bei 183 bis 195°, hat ein spec. Gew. von 0,85—0,88, lenkt die Polarisationsebene nach rechts. Die geruchlose, nadelig-krystallinische Substanz, welche sich aus dem unrectificirten Oele häufig absetzt, das Bergapten, ist in siedendem Wasser löslich; ihre Zusammensetzung wird durch die einfachste Formel $C_6 H_4 O_2$ ausgedrückt. — Das Orangeblüthen- oder Neroli-Oel wird durch Destillation der Blüthen verschiedener Citrus-Arten mit Wasser gewonnen. Der besonders kräftig und angenehm riechende Theil dieses Oeles ist in Wasser bemerklich löslicher, als ein anderer, vielleicht sauerstoffhaltiger Gemengtheil. Durch Vermischen mit Alkohol scheidet

sich aus dem Neroliöle ein fester, erst bei 50° schmelzender, in kochendem absolutem Alkohol wenig löslicher Kohlenwasserstoff ab.

Das Arom des Hopfens ist bedingt durch die Gegenwart des gegen 1 Procent vom Gewicht des trockenen Hopfens betragenden ätherischen Oeles, wovon der camphenartige Gemengtheil durch Destillation über Kali sich nicht verändert; dieses Hopfencamphen ist eine bräunlich gelbe, brennend schmeckende, stark riechende Flüssigkeit von 0,908 spec. Gew., siedet bei 178°. Es hat unzweifelhaft einen gewissen Antheil an den für den Wohlgeschmack, die Haltbarkeit und andere Eigenschaften günstigen Wirkungen des Hopfens auf das Bier, dessen Würze damit gekocht ist, obschon beim Würzekochen ein nicht unbedeutender Theil des Oeles sich verflüchtigt.

Es gehören ferner hierher diejenigen Kohlenwasserstoffe, welche im Copaivabalsam, Tolubalsam, Elemiharze, im Nelken-, Cubeben-, Pfeffer-, Coriander-, Petersiliensamen-, Fenchel-, Ingwer-Oele und in manchen anderen, durch aromatischen Geruch ausgezeichneten Pflanzendestillaten enthalten sind. Auch in den Produkten der trockenen Destillation einzelner organischer Körper hat man ätherisch-ölige Gemengtheile nachgewiesen, welche nach ihrer Zusammensetzung und anderen Eigenschaften der Camphengruppe angehören: so namentlich das Kautschin, $C_{10}H_{16}$, d. i. der bei 175° siedende Theil des bei der trockenen Destillation von Kautschuk erhaltenen Kautschuköles, und das aus dem Birkentheer durch Rectification und fractionirte Destillation abgeschiedene Birkenöl, welches bei 158° siedet.

§. 254. Die übrigen sauerstofffreien ätherischen Oele sind hauptsächlich repräsentirt durch eine Anzahl von Kohlenwasserstoffen, welche durch gewaltsame Einwirkungen, namentlich durch den trockenen Destillationsproceß aus organischen Stoffen oder deren Verwesungsprodukten (Torf, Braunkohlen, Steinkohlen), hervorgehen. Die meisten dieser Kohlenwasserstoffe gehören entweder zu den homologen Reihen der Sumpfgasderivate, oder sind dem Benzol homolog.

Eine besondere Erwähnung verdient an dieser Stelle das bereits früher flüchtig erwähnte Petroleum, auch Steinöl, Erdöl, Naphta und Bergöl genannt. Unter diesem Namen versteht man die in manchen Gegenden der Erde aus dem Boden quellende, an anderen Orten nur den Boden oder Gesteinsmassen durchtränkende oder mit asphaltartigen Substanzen gemengte Flüssigkeit, von der es noch zweifelhaft ist, ob ihr Ursprung sich überall auf einen wirklichen trockenen Destillationsproceß zurückführen läßt. Zu den bekanntesten Fundorten gehört Baku unweit Derbend an der nordwestlichen Seite des caspischen Meeres; der aus thonigem Mergel bestehende Boden bei Baku ist ganz mit Steinöl durchtränkt. Die Gewinnung geschieht, indem man Brunnen von 30 Fuß Tiefe in den Boden gräbt; in diesen sammelt sich das Steinöl an. Andere Fundorte, unter denen die Gegend bei der Stadt Rainanghong im Lande der Birmanen, mehrere Orte in Italien, in der Schweiz, in Baiern, England, Frankreich ꝛc. zu nennen sind, liefern ein minder reines Produkt, welches zum Theil erst durch Rectification nutzbar gemacht

werden muß. Am reichlichsten jedoch findet sich das Petroleum in Nordamerika, welches seit fast zwanzig Jahren enorme Mengen desselben geliefert hat. Während nämlich im Jahre 1859 die ganze Oelproduktion der Vereinigten Staaten 82,000 Fässer betrug, war dieselbe im Jahre 1870 schon auf 6,500,000 Fässer gestiegen, von denen auf Pennsylvanien allein 5,659,000 Fässer kamen. Man gewinnt dasselbe meistens durch Bohrlöcher, aus denen es zuerst freiwillig ausfließt, später durch Pumpen gefördert wird. In Canada wird es durch Destillation der damit getränkten porösen Kalksteine gewonnen. Das rohe amerikanische Petroleum hat ein spec. Gew. von 0,8—0,9, ist braun und riecht unangenehm. Dasselbe besteht aus einer Menge verschiedener Kohlenwasserstoffe, welche sich durch fractionirte Destillation von einander trennen lassen. Manche Erdöle entwickeln schon bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur brennbare Gase, welche mit Luft gemischt explodiren, weshalb das rohe Petroleum ein sehr feuergefährlicher Körper ist, und zum Zweck seiner Anwendung als Leucht- und Brennmaterial erst von den niedrig siedenden Produkten befreit werden muß. Die hauptsächlichsten Destillationsprodukte, welche technische Verwendung finden, sind: Rhigolin, welches ein spec. Gew. von 0,625 hat, und bei 30° siedet; der Petroleumäther, spec. Gew. 0,665, siedet bei 50—60°, ist äußerst leicht entzündlich; er wird gegen rheumatische Leiden und als Anaestheticum angewandt. Gasolin ist das zwischen 60° und 90° übergehende Destillationsprodukt; spec. Gew. = 0,665; es dient zur Darstellung von sogenanntem Luftgas, auch wird es benutzt, um aus ölhaltigen Samen das Oel zu extrahiren. Das Petroleumbenzin und Ligroïn sind das zwischen 70° und 120° übergehende Destillat von 0,680—0,700 spec. Gew. und 60—80° Siedepunkt; beide finden vielseitige Anwendung zum Lösen von Fetten und Harzen, zum Carburiren des Leuchtgases ꝛc. Das Leuchtöl, raffinirte Petroleum, Paraffinöl, hat ein spec. Gew. von 0,780—0,825, und dient besonders als Leuchtmaterial; ein gutes Leuchtöl soll bis zu 50° erhitzt noch keine brennbaren Gase entwickeln. Das Schmieröl, Vulkanöl, hat ein spec. Gew. von 0,830—0,9 und siedet erst bei über 300°. Der Destillationsrückstand von der Bereitung dieser Körper wird zur Darstellung von Leuchtgas benutzt.

Ferner mag hier noch des Paraffins gedacht werden. Dasselbe wurde von Reichenbach zuerst unter den Bestandtheilen des Holztheers nachgewiesen, und nach dem chemisch höchst indifferenten Verhalten (parum affinis, wenig verwandt), wodurch es sich auszeichnet, benannt, ist auch im Steinöl, in Erdharzen und anderen fossilen bituminösen Gemischen enthalten. Das Paraffin befindet sich in dem zuletzt bei gesteigerter Hitze übergehenden Theile der Destillationsprodukte der genannten Körper, aus dem es durch Abkühlen, Pressen und Reinigen gewonnen wird. Das so gereinigte Paraffin ist keine reine einzelne Verbindung, vielmehr ein Gemisch mehrerer im Schmelzpunkte verschiedener fester Kohlenwasserstoffe. Das Paraffin ist eine farb-, geruch- und geschmacklose, alabasterartig durchscheinende Masse von 0,87 spec. Gew., die sich fettig anfühlt, und gewöhnlich bei 50° schmilzt. Bei 400° verflüchtigt es sich unter

theilweiser Zersetzung. Es findet hauptsächlich Anwendung zur Kerzenfabrikation, wird auch häufig als Surrogat für Wachs benutzt. — Dem Paraffin sehr ähnlich verhält sich das Produkt der trockenen Destillation von Bienenwachs, Melen genannt, dessen Zusammensetzung die Formel $C_{30} H_{60}$ ausdrückt. Man stellt es rein dar, indem man die Destillationsprodukte des Wachses mit Kalilauge erhitzt, die von der gebildeten Seife sich abscheidenden flüssigen Kohlenwasserstoffe destillirt und den zuletzt übergehenden Theil aus kochendem Aether umkrystallisirt. Dieses Melen schmilzt bei 62°. Ebenso wie das Paraffin ist es in heißem Alkohol, Aether, in fetten ätherischen Oelen löslich, farb-, geschmack- und geruchlos, erstarrt beim Erkalten aus dem geschmolzenen Zustande zu einer wachsartig durchscheinenden, auf dem Bruche krystallinischen Masse, siedet zwischen 370° und 380°, wird von Alkalien und kalter Schwefelsäure nicht afficirt, und auch selbst von starker Salpetersäure nur wenig angegriffen.

Das der Zusammensetzung nach gleichfalls hierher gehörende Rosenölstearopten (Rosencampher), $C_8 H_{16}$, befindet sich im Rosenöl gelöst, und ist die fettige Substanz, welche sich, wenn man Rosenblätter mit Wasser destillirt, aus dem Destillate, dem sogenannten Rosenwasser, absetzt. Es bildet farblose Blättchen von Wachsconsistenz, schmilzt bei 35°, siedet jenseits 280°, und löst sich leicht in Aether, fetten und ätherischen Oelen, wenig in Weingeist.

Kautschuk und Guttapercha, obschon in ihrem physikalischen Verhalten den ätherischen Oelen ferner stehend, stimmen doch in der Zusammensetzung mit ihnen überein, und schließen sich wegen des mangelnden Sauerstoffgehaltes der vorstehenden Abtheilung dieser Verbindungen an. Sie befinden sich in dem Milchsafte vieler Pflanzen, unter denen jedoch die solchen Saft führenden einheimischen Euphorbiaceen, Urticeen, Papaveraceen, Apocyneen ꝛc. viel zu wenig ergiebig sind, um darauf ausgebeutet werden zu können. Der Milchsaft enthält die kautschukartige Substanz in Gestalt kleiner Kügelchen emulsionsartig suspendirt; sie ist hier ebenso die Ursache der milchigen Beschaffenheit wie das Butterfett in der thierischen Milch. Das Kautschuk stammt von der Siphonia elastica, gewissen Hevea-, Ficus-, Artocarpus-Arten und mehreren anderen in Südamerika und Ostindien wachsenden Pflanzen. Seine Gewinnung geschieht, indem man den durch Einschnitte zum Ausfließen gebrachten Milchsaft auf thönerne Flaschen oder Platten streicht, und an der Sonne oder über Feuer abtrocknen läßt. Im frischen Zustande enthält der Saft gegen 60 Procent Wasser; von der festen Substanz ist über drei Viertheile Kautschuk, das Uebrige hauptsächlich Kleber und ein bitterer stickstoffhaltiger Körper. Diese fremden Beimischungen lassen sich größtentheils entfernen, indem man den Milchsaft mit Wasser verdünnt, die nach ruhigem Stehen des Gemisches obenauf schwimmende rahmartige Schicht abnimmt und nach wiederholtem Auswaschen mit Wasser auf einer porösen Unterlage trocknet. Ein noch reineres Produkt erhält man, wenn man salzsäurehaltiges Wasser und zuletzt heißen Weingeist zum Auswaschen anwendet. Sind die Kautschuktheilchen des Saftes erst

zu einer zusammenhängenden Masse vereinigt, so lassen sie sich nicht wieder trennen und in emulsiven Zustand versetzen. Im reinen Zustande ist der Kautschuk farblos (die gewöhnliche schwärzlich-braune Farbe rührt von der Berußung beim Eintrocknen am Feuer her), geruch- und geschmacklos, von 0,933 bis 0,962 spec. Gewicht. Zu seinen vorzüglichsten Eigenschaften gehört ein mehr als bei allen anderen organischen Stoffen ausgeprägter Grad von Elasticität und Geschmeidigkeit, welche, verbunden mit gänzlicher Unlöslichkeit in Wasser und großer Widerstandsfähigkeit gegen die Einwirkungen der Luft und anderer chemischer Agentien, das Kautschuk zu einem technisch höchst vielseitig nutzbaren Materiale machen. Diese Anwendbarkeit desselben steigert sich noch mehr durch das von Hancock erfundene sogenannte Vulcanisiren, worunter man eine durch Schwefelkohlenstoff oder Chlorschwefel vermittelte Imprägnirung mit Schwefel versteht, welche die Elasticität steigert und namentlich dazu beiträgt, daß das so behandelte Kautschuk auch in der Kälte weich und geschmeidig bleibt. Durch Erhitzen bis zu der Temperatur, wobei es schmilzt, erleidet das Kautschuk schon eine tiefer eingehende Veränderung, so daß es nach dem Erkalten schmierig bleibt. Wasser und Alkohol, obschon nicht im Geringsten lösend auf Kautschuk wirkend, werden doch von demselben etwas resorbirt, so daß z. B. getrocknete dünne Kautschukplatten in feuchter Luft 18 Procent Wasser hygroskopisch aufnehmen. Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und ätherische Oele wirken, indem sie in Kautschuk eindringen, stark aufquellend, und demnächst auch nach und nach auflösend. Wird Kautschuk mit überschüssigem Schwefel längere Zeit erhitzt, so wird es hornartig hart und polierfähig; dies gehärtete Kautschuk findet unter dem Namen Ebonit und Vulkanit sehr vielseitige Anwendung. Das Verhältniß des Kohlenstoffs zum Wasserstoffe im Kautschuk wird annähernd durch die Formel $C_8 H_{14}$ ausgedrückt. Bei der trockenen Destillation liefert das Kautschuk verschiedene ätherisch-ölige und gasförmige Zersetzungsprodukte; unter letzteren befindet sich Leuchtgas, Propylen und Butylen; aus dem flüssigen Theile des Destillates hat man u. a. das bei 14° siedende und bei — 15° krystallinisch erstarrende Kautschen, $C_4 H_6$, das dem Terpentinöl isomere, bei 175° siedende Kautschin, und das bei 315° siedende, durch Chlor wachsähnlich erstarrende Heveen abgeschieden. — Die in der Anwendbarkeit zu technischen Zwecken mit dem Kautschuk rivalisirende Guttapercha stammt aus dem Milchsafte eines ostindischen Baumes, Isonandra Gutta, aus der Familie der Sapoteen. Von dem beigemengten theils gelben, theils weißen harzigen Körper durch Auskochen mit Alkohol befreit, ist die Guttapercha ebenso zusammengesetzt, wie Kautschuk; in ihren physikalischen Eigenschaften unterscheidet sie sich aber von diesem hauptsächlich dadurch, daß sie bei gewöhnlicher Temperatur nicht weich elastisch, sondern mehr hart ist, beim Erwärmen aber weich, knetbar und plastisch wird.

§. 255. Die sauerstoffhaltigen ätherischen Oele, wohin auch die Campher zu rechnen sind, dürften wohl meistens als Oxyde und Hydroxyde von Kohlenwasserstoffen anzusehen sein, kommen nicht selten mit diesen gemeinschaftlich vor, und lassen sich zum Theil künstlich

aus ihnen darstellen. Nur wenige bieten, nach dem, was wir bis jetzt von ihnen wissen, ein besonderes wissenschaftliches Interesse dar. Die für uns praktisch wichtigen Beziehungen dieser Oele und Campher beschränken sich auf ihre Benutzung zu medicinischen, namentlich thierärztlichen Zwecken; und außerdem haben wir uns die Gegenwart einzelner in manchen wildwachsenden Pflanzen, z. B. aus der Familie der Ranunculaceen, zu merken, welche durch das Vorhandensein solcher sogenannter scharfer Stoffe mehr oder minder giftige Eigenschaften besitzen und daher vom Vieh verschmäht werden; man muß die Beimengung derselben unter das Futter möglichst vermeiden. Andere Pflanzen verdanken der Gegenwart gewisser sauerstoffhaltiger ätherischer Oele ihren gewürzhaften Charakter. Als Beispiele von einzelnen Verbindungen dieser Abtheilung mögen folgende dienen. Aus dem Cedernholz erhält man durch Kochen mit Wasser ein reiches Destillat, dessen krystallinischer, aromatisch riechender Gemengtheil nach der Formel $C_{15} H_{16} O$ zusammengesetzt ist; dieser bei 74° schmelzende, bei 282° siedende, in heißem Alkohol leicht lösliche Cedercampher zersetzt sich beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid in Wasser und das mit ihm im rohen Cedernöle gemengt enthaltene Cedren, $C_{15} H_{24}$. — Das Pfeffermünzöl aus Mentha piperita besteht aus einem flüssigen und einem krystallinischen Theile; letzterer, der Menthacampher (Menthol), $C_{10} H_{20} O$, schmilzt bei 36°, siedet bei 210°, zersetzt sich mit Phosphorsäureanhydrid in Wasser und das bei 136° siedende Menthen, $C_{10} H_{18}$. — Das Cajeputöl, $C_{20} H_{18} O$, wird durch Destillation der Blätter von Melaleuca minor, eines auf den Molukken wachsenden Baumes, gewonnen. — Das Wermuthöl, $C_{10} H_{16} O$, aus dem Wermuthkraute durch Destillation gewonnen und durch Rectification über Kalk gereinigt, hat ein spec. Gewicht von 0,973, siedet bei 205°, zersetzt sich, mit Phosphorsäureanhydrid erwärmt, in Wasser und Oel von der Zusammensetzung $C_{10} H_{14}$. — Der gewöhnliche Campher, zum Unterschiede von ähnlichen Verbindungen auch Laurineencampher genannt, $C_{10} H_{16} O$, ist in allen Theilen des Campherbaumes, Laurus Camphora, und in anderen Laurus-Arten enthalten, auch in mehreren anderen Pflanzen aus der Familie der Labiaten, z. B. im Rosmarin, Lavendel, einigen Mentha-Arten ꝛc.; auch läßt er sich aus dem um 2 Atome Wasserstoff reicheren Borneo-Campher, desgl. aus dem Rainfarn-, Salbei-, Sassafras-Oel durch Oxydation darstellen. Er ist weiß, krystallinisch, von 0,98 spec. Gew., schmilzt bei 175°, siedet bei 204°, zeichnet sich aus durch den bekannten charakteristischen Geruch und brennenden Geschmack; in Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen, Essigsäure und concentrirten Mineralsäuren ist er leicht, in Wasser etwas löslich. Durch Erhitzen mit Salpetersäure verwandelt er sich in die farblose, krystallinische, in Wasser und Alkohol lösliche Campherſäure, $C_{10} H_{16} O_4$. Während der gewöhnliche Campher und die daraus dargestellte Campherſäure die Polarisationsebene rechts ablenken, verhält sich der Campher aus Matricaria Parthenium entgegengesetzt, d. h. er sowohl, wie die daraus dargestellte Campherſäure lenken die Polarisationsebene links, während in allen übrigen Beziehungen

Uebereinstimmung mit dem gewöhnlichen Campher stattfindet. Gleiche Gewichte der beiderlei Campfersäuren zusammen gelöst, geben ein optisch indifferentes Gemisch, welches Verhalten an die aus der Weinsäure und Antiweinsäure hervorgehende Traubensäure erinnert. — Der Borneocampher, $C_{10} H_{18} O$, von Dryobalanops Camphora, läßt sich aus dem gewöhnlichen Campher sowie aus dem ätherischen Oele der Baldrianwurzel durch Erhitzen mit alkoholischem Kali künstlich darstellen. Im Aeußern ist er dem gewöhnlichen Campher ähnlich, schmilzt bei 198°, siedet bei 212°, zersetzt sich beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid in Wasser und Borneen, $C_{10} H_{16}$, welches mit dem natürlichen Campheröl sowie mit dem flüssigen Theile des Baldrianöls identisch zu sein scheint.

Das Cantharidin, $C_5 H_6 O_2$, obschon bisher nur als thierische Substanz bekannt, schließt sich doch seinen Eigenschaften nach den Campherarten an. Es ist derjenige Bestandtheil der spanischen Fliegen (Lytta vesicatoria), welchem diese ihre blasenziehenden Eigenschaften verdanken; auch in manchen anderen Insekten der Gattungen Lytta, Meloë und Mylabris ist es enthalten. Die Darstellung des Cantharidins geschieht durch Extraction des Pulvers von spanischen Fliegen mit Alkohol, Auflösen des von dem abdestillirten Alkoholauszuge bleibenden Rückstandes mit Aether; von der Aetherlösung scheidet es sich krystallinisch ab und wird, nachdem das beigemengte Oel durch Abpressen der Krystalle zwischen Papier möglichst entfernt ist, durch Umkrystallisiren aus der Aetherlösung gereinigt. Die farb- und geruchlosen glänzenden blättrigen Krystalle schmelzen bei 250° und lassen sich schon bei niedrigerer Temperatur unzersetzt verflüchtigen; sie sind in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol schwer, in heißem Alkohol, desgl. in Aether leicht löslich; aus der Auflösung in concentrirter Schwefelsäure wird das Cantharidin durch Wasser gefällt.

Fünfte Gruppe.

Die Harze.

§. 256. Ob es überhaupt gerechtfertigt ist, die Harze neben den ätherischen Oelen und Camphern in einer besonderen Unterabtheilung zusammenzustellen, muß so lange unentschieden bleiben, bis ihr chemischer Charakter besser aufgeklärt sein wird, als es bis jetzt der Fall ist. Sie kommen gewöhnlich gemeinschaftlich mit ätherischen Oelen in den Pflanzen vor, und lassen sich zum Theil als Oxydationsprodukte der letzteren ansehen. Was die Häufigkeit ihres Vorkommens, die Ablagerungs- und Ansammlungsorte in den Pflanzen und ihre physiologische Bedeutung betrifft, so hat auf sie das über die ätherischen Oele Gesagte Anwendung.

Das gemeinschaftliche Vorkommen von harzigen Substanzen und ätherischen Oelen wird besonders repräsentirt durch den Terpentin und die andern Balsame; es sind dies Gemische von beiderlei Stoffen, aus welchen das Harz einfach als der durch Verflüchtigung des ätherischen Oeles übrigbleibende Theil dargestellt werden kann. Bei dem Versuche einer allgemeineren Charakterisirung der Harze, mögen mehr die physikalischen oder die chemischen Eigenschaften zu Grunde liegen, begegnen wir Schwierigkeiten, die wir dadurch umgehen, daß wir alle diejenigen Verbindungen dahin rechnen, welche einzelnen entschiedenen Repräsentanten dieser Abtheilung, z. B. den Colophoniumharzen, nach der Art des Vorkommens in den Pflanzen, nach dem Typus der Zusammensetzung und dem gesammten allgemeinen Verhalten, ähnlich sind. Die gereinigten Harze, wie sie direct aus der Pflanze gewonnen oder einem nur oberflächlichen Reinigungsprocesse unterworfen sind, bieten nicht selten hervortretende Eigenschaften dar, welche weniger der darin enthaltenen reinen Harzsubstanz, als vielmehr begleitenden Beimengungen zuzuschreiben sind, namentlich weiche Consistenz, Färbung, Geruch und Geschmack. Manche Stoffe, z. B. gewisse Alkaloide und anderen Gruppen angehörende Verbindungen, werden nach ihrem äußeren Verhalten als harzig bezeichnet, ohne daß sie deshalb zu den eigentlichen Harzen gerechnet werden dürfen. Dahin gehören auch gewisse Zersetzungsprodukte anderer organischer Substanzen, z. B. die sogenannten Aldehydharze. Mit allen derartigen Verbindungen haben wir es hier nicht zu thun. Dagegen werden im Anschluß an die Pflanzenharze noch einige fossile und besonders auch die in den gewöhnlichen Erdgemischen vorkommenden harzartigen Stoffe anzuführen sein. Aehnlich wie die ätherischen Oele sind auch die aus einer Pflanze abgeschiedenen Harze in der Regel Gemische von verschiedenen isomeren oder sonst einander nahe stehenden Verbindungen, welche sich durch ungleichen Grad von Schmelzbarkeit, Löslichkeit in Alkohol oder anderen Lösungsmitteln, dadurch, daß der eine Theil krystallisirbar ist, der andere nicht, besonders aber auch durch ihr Verhalten zu Basen, unterscheiden, indem die einen saure Eigenschaften besitzen, die anderen sich in dieser Beziehung indifferent verhalten.

§. 257. Terpentinharze. Unter Terpentin versteht man das aus Nadelholzbäumen an Verwundungsstellen ausfließende oder in Folge krankhafter Affection theils in der ganzen Holzmasse des Baumes, theils in besonderen Ablagerungsstellen unter der Rinde sich ansammelnde zähflüssige honig-consistente Gemisch von Terpentinöl und Harz, welches je nach den Bäumen und Gewinnungsarten, von welchen es stammt, besondere Bezeichnungen führt. Der gemeine Terpentin wird aus Pinus silvestris und anderen einheimischen Nadelhölzern in vielen waldigen Gegenden Deutschlands, aus P. maritima und P. pinaster in Frankreich, die als Straßburger Terpentin bezeichnete Abart desselben aus Pinus Abies, P. picea, Abies pectinata, A. excelsa in Savoyen und der Schweiz, gewonnen; der Venetianische T. aus dem südlichen Frankreich, den Alpen, Steiermark, Tirol, Ungarn, stammt hauptsächlich von Pinus Larix und ist so benannt, weil man ihn früher

über Venedig bezog; der Ungarische T. von Pinus Pumilio und P. Cembra, kommt aus Ungarn und den Karpathen; der Canadische T. wird aus den blasenförmigen Erweiterungen der Rinde von Abies balsamea und A. canadensis angesammelt; der aus Nordamerika eingeführte T. stammt von Pinus palustris und P. Taeda. — Die äußere Beschaffenheit und der besondere technische Verwendungswerth der verschiedenen Terpentinarten ist sowohl von der Art der darin enthaltenen Harze und ätherischen Oele, als von der relativen Menge beider Gemengtheile und von etwaigen anderweitigen Beimengungen abhängig. Solche Beimengungen sind außer Wasser und einem in Wasser löslichen bitterschmeckenden Stoffe Spuren von Ameisensäure und vielleicht auch Bernsteinsäure, Mannit ꝛc. Die Gegenwart von Wasser bedingt das weißliche trübe Ansehen des ordinären Terpentins, während aus der klaren Beschaffenheit der sogenannten feinen Terpentine die Abwesenheit von Wasser oder wässerigen Lösungen ersichtlich ist. — Die Gewinnung des Terpentins gehört zu den forstlichen Nebengewerben und kann unter Umständen sehr lohnend sein. Sie geschieht, indem man im zeitigen Frühjahr vor dem Safttriebe die Bäume (von deren 30. bis 40. Lebensjahre an) durch Einhauen eines horizontalen, bis zum Holze eindringenden Spaltes verwundet, den aus dem offen gehaltenen Spalte während des Sommers ausfließenden Saft ansammelt und durch einen groben Filtrationsproceß reinigt. Der nach der Einsammlungszeit noch ausfließende und am Stamme in Folge von Verdunstung und partieller Verharzung des Terpentinöls erhärtende Terpentin wird später abgenommen und unter dem Namen Galipot in den Handel gebracht. Erhitzt man diese Masse mit Wasser, bis das ätherische Oel daraus verflüchtigt ist, so heißt der dann bleibende weiße oder gelbliche, beim Erkalten zu festen Stücken erhärtende Rückstand weißes Harz; dieses geht durch weiteres Erhitzen in Folge partieller Modification der darin enthaltenen Harzsäuren zuerst in gelbes Harz, dann in Colophonium über, welches letztere vollkommener durchscheinend, wenn auch dunkler gefärbt ist, und sich durch spröde Beschaffenheit auszeichnet. Wird Terpentin in einem Destillationsgefäße nur so lange mit Wasser gekocht, bis der größte Theil des Terpentinöls abdestillirt ist, so heißt der Rückstand gekochter Terpentin. — Minder reine Harzgemische sind diejenigen, welche man aus kienigen Wurzelstubben oder sonstigem kienreichen Holze durch eine Art absteigender Destillation gewinnt. Der zuerst abfließende Theil, der weiße Theer, ist verhältnißmäßig am reinsten und oft vom eigentlichen Terpentin wenig zu unterscheiden; nach und nach folgen Gemische von immer unreinerer Beschaffenheit, d. h. von immer mehr gesteigertem Gehalte an trockenen Destillationsprodukten aus zersetztem Harze und Holze. Diese Gemische heißen im Allgemeinen Pech und werden je nach dem Ansehen als weißes oder schwarzes Pech unterschieden.

Als nähere Bestandtheile des Terpentinharzes hat man drei verschiedene Säuren unterschieden, welche unter sich isomer und auch sonst einander sehr ähnlich sind, nämlich die Sylvinsäure, Pimarsäure

und Pininsäure. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel $C_{20} H_{30} O_2$ ausgedrückt, wonach man sie sich aus dem Terpentinöl $C_{10} H_{16}$ hervorgehend denken kann, indem 2 Moleküle desselben 3 Atome Sauerstoff aufnehmen, von denen eins zur Oxydation von 2 Wasserstoffatomen dient, während die andern zwei Sauerstoffatome mit dem übrig bleibenden $C_{20} H_{30}$ in Verbindung treten, also so:

$$2\,C_{10} H_{16} + 3O = C_{20} H_{30} O_2 + H_2 O.$$

Behandelt man Colophonium mit einem kalten Gemische von 6 Th. Alkohol und 1 Theil Aether, und löst dann den Rückstand in kochendem Alkohol, so scheidet sich nach einiger Zeit aus dieser Lösung eine Krystallmasse ab, welche durch Umkrystallisiren aus alkoholischer Lösung gereinigt wird. Diese glänzend weißen Krystalle sind Pimarsäure; sie lösen sich in dem gleichen Gewichte kochendem, in 10 Theilen kaltem Alkohol, leicht in Aether; schmelzen bei 149°, erstarren aber erst wieder, nachdem sie bis 68° abgekühlt sind. Aus dem Umstande, daß die aus dem geschmolzenen Zustande erstarrte Pimarsäure pulverisirt sich in dem gleichen Gewichte kalten Alkohols löst und aus einer solchen Lösung erst bald darauf sich Krystalle absetzen, geht hervor, daß beim Schmelzen der Uebergang in eine amorphe Modification stattfand. Durch vorsichtige Destillation verwandelt sich die Pimarsäure, deren Siedepunkt über 320° liegt, in Sylvinsäure. Diese läßt sich aus heißer alkoholischer Lösung gleichfalls krystallinisch erhalten, die Krystalle sind aber von denen der Pimarsäure verschieden; im Uebrigen verhalten sich beiderlei Säuren sehr ähnlich. In einigen Terpentinharzen scheint Sylvinsäure schon ursprünglich vorhanden zu sein. Die Pininsäure ist der in kaltem Alkohol lösliche und nicht krystallisirbare Theil des Colophoniums. — Die Salze dieser drei Säuren mit unorganischen Basen sind meistens amorph, einige jedoch, namentlich die Alkalisalze der Pimarsäure, krystallinisch. Die Alkalisalze der Harzsäuren sind in Wasser löslich, und heißen, sofern sie zu technischen Zwecken Anwendung finden, Harzseifen, stimmen auch mit der eigentlichen Seife darin überein, daß die Lösung wie Seifenwasser schäumt. Die Niederschläge, welche durch Erd- und Metallsalze in den Lösungen von pininsaurem Kalium oder Natrium hervorgebracht werden, zeichnen sich vor den entsprechenden Verbindungen der Sylvinsäure und Pimarsäure durch Unlöslichkeit in Alkohol aus. Es dient namentlich die Unlöslichkeit des Magnesiumsalzes der Pininsäure in Alkohol als eines der zuverlässigsten Unterscheidungs- und Trennungsmittel dieser Säure von den beiden anderen. — Durch andauerndes Erhitzen bei einer den Schmelzpunkt übersteigenden Temperatur erleiden die Terpentinharze eine schon durch die immer mehr hervortretende dunklere Farbe erkennbare Veränderung. Bei gesteigerter Temperatur findet ein tiefer eingreifender Zersetzungsproceß statt, wobei, wenn die Erhitzung in einer Retorte vorgenommen wird, Wasser, Colophen (ein bei 310° siedender, dickflüssiger, mit Salzsäure sich indigoblau färbender Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{20} H_{32}$) und ein leichtflüssigeres Oel übergehen, und Kohle im Rückstande bleibt.

§. 258. Unter den übrigen Balsamen, d. h. dem Terpentin

ähnlichen Gemischen von Harz und ätherischem Oel, sind mehrere durch angenehmes Arom ausgezeichnet. Der aus Central-Amerika stammende weiße Peru-Balsam enthält als krystallisirbaren harzigen Bestandtheil das chemisch sehr indifferente Myroxokarpin, $C_{24}H_{34}O_3$. In dem gewöhnlichen Peru-Balsam, desgleichen im Tolubalsam und flüssigen Storax, sind neben harzigen Gemengtheilen die schon früher erwähnten Verbindungen, wie Zimmtsäure, Styracin und Styrol enthalten. — Durch seine Anwendung als Arzneimittel bemerkenswerth ist der Copaïva-Balsam, von südamerikanischen Copaïfera-Arten (aus der Familie der Leguminosen) stammend. Die darin neben Copaïvaöl und unkrystallinischen Harzen enthaltene Copaïvasäure, $C_{20}H_{32}O_2$, zeichnet sich durch Neigung, große und deutliche Krystalle zu bilden, aus.

Es mögen hier noch kurze Notizen über einige durch ihre Anwendung zu Firnissen und verwandten technischen Zwecken allgemeiner bekannte oder aus anderen Rücksichten bemerkenswerthe Pflanzenharze folgen.

Der Copal ist eine wegen seiner Dauerhaftigkeit als Material zu Lackfirnissen besonders geschätzte geruch- und geschmacklose, gewöhnlich in harten durchscheinenden hellgelben Stücken von 1,04 spec. Gew. vorkommende Harzmasse, welche von verschiedenen brasilianischen, westindischen und ostindischen Hymenaea-, Amyris- und Rhus-Arten stammt. Er schmilzt aus der Rinde, oder wird zwischen Rinde und Holz abgesondert; auch sammelt er sich in faust- bis kopfgroßen Massen unter der Pfahlwurzel an, und wird zum Theil an Stellen, wo die Bäume längst abgestorben sind, tief im Sande gefunden, z. B. an der Küste von Guinea. Daß die Eigenschaften des Copals nach Verschiedenheit der Bäume, von denen er stammt, und den Einwirkungen, denen er ausgesetzt gewesen ist, vielfach modificirt sein müssen, ist leicht begreiflich. Die daraus abgeschiedenen besonderen Harze sind bei gleichem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte im Sauerstoffgehalte verschieden, und widerstehen dem Angriffe von Lösungsmitteln im Allgemeinen um so mehr, je sauerstoffärmer sie sind. Ein in absolutem Alkohol lösliches Copalharz fand man zusammengesetzt nach der Formel $C_{40}H_{62}O_5$, während ein selbst in Aether und ätherischen Oelen unlöslicher Theil die Zusammensetzung $C_{20}H_{31}O$ zeigte. Eines der vorzüglichsten und daher auch zur Bereitung von Firnissen besonders zu empfehlendes Lösungsmittel ist ein Gemisch von gleichen Theilen absolutem Alkohol und erst mit Kalkmilch, dann über Aetzkalk rectificirtem Terpentinöl. Die Auflösung wird sehr befördert, wenn der Copal vorher pulverisirt und bei 160° scharf getrocknet war.

Das Dammarharz kommt von der auf den Molukken wachsenden Dammara orientalis und von der neuseeländischen Dammara australis. Ueber der Wurzel dieser zu den Nadelhölzern gehörigen Bäume bilden sich Auswüchse, aus denen der Balsam ausfließt und dann zu Harz erhärtet. Es bildet farblose oder mit gelblicher Farbe durchscheinende, harzig schmeckende, aber geruchlose Stücke von 1,04 bis 1,12 spec. Gew.; schmilzt beim Erhitzen über 100° und verbreitet dabei einen terpentinartigen Geruch. Wird es mit heißem Weingeist behandelt, so löst derselbe die beim Verdampfen des Lösungsmittels sich in krystallinischen

Körnern abscheidende Dammarylsäure, während das neutrale Dammaryl ungelöst bleibt, letzteres ist in absolutem Alkohol und in ätherischen Oelen löslich; beim Schmelzen absorbirt es Sauerstoff, und liefert mit Kalk destillirt bernsteingelbe ölige Produkte, welche man Dammaron und Dammarol genannt hat.

Mastix wird im nördlichen Afrika und in Südeuropa, besonders auf den griechischen Inseln, von Pistacia Lentiscus gewonnen, indem man während des Sommers in die Stämme und Aeste des Baumes flache Einschnitte macht, aus denen der Harzsaft hervorquillt und an der Luft erhärtet. Gelbliche durchscheinende Körner von 1,074 spec. Gew., welche beim Kauen im Munde erweichen, stärker erhitzt schmelzen und dabei einen angenehmen balsamischen Geruch verbreiten. Durch kalten Alkohol läßt er sich in ein darin lösliches und ein ungelöst bleibendes, aber in heißem Alkohol lösliches Harz trennen.

Guajakharz wird von Guajacum officinale, einem in Westindien wachsenden Baume, und zwar theils aus dem Holze durch Ausschmelzen gewonnen, theils ist es die freiwillig oder durch Einschnitte am Stamme hervorgequollene und erhärtete Harzmasse. Grünlich braune harte zerreibliche Stücke von 1,2 bis 1,23 spec. Gew.; schmeckt süßlich, hintennach scharf kratzend, riecht schwach aromatisch, klebt zwischen den Zähnen. Durch mancherlei, namentlich oxydirende Einflüsse erleidet es eine interessante Farbenveränderung erst in Grün, dann in Blau. Diese Farbenveränderung läßt sich leicht am Pulver, noch besser an der alkoholischen Lösung beobachten; sie geht langsam an der Luft vor sich, beschleunigter durch ozonisirte Luft, durch die Oxyde des Stickstoffs, Chlor, Eisenchlorid, Quecksilberchlorid, und merkwürdiger Weise auch durch den Contacteinfluß von Kleber, Legumin, überhaupt eiweißartigen Stoffen, so lange diese durch Erhitzen nicht in den coagulirten Zustand versetzt waren. Wasser löst aus dem Guajakharze nur wenig auf; am leichtesten löslich ist es in Alkohol und in ätzenden Alkalien, minder leicht in Aether und in Terpentinöl. Dampft man die alkoholische Guajaktinktur ein, bis der größte Theil des Alkohols verflüchtigt ist, so findet man in der rückständigen, von der ausgeschiedenen Harzmasse abgegossenen Flüssigkeit eine in mehrfacher Beziehung an die Benzoësäure erinnernde eigenthümliche Säure, die Guajaksäure, $C_8 H_8 O_3$. Zu ihrer Isolirung wird jene Flüssigkeit mit Baryt neutralisirt, die Lösung filtrirt, abgedampft, der Baryt durch die entsprechende Menge von Schwefelsäure gefällt; die freigemachte Säure in Aether gelöst giebt nach dem Verdampfen des Aethers warzige Krystalle, welche durch vorsichtige Sublimation gereinigt werden. Mit Baryt der trocknen Destillation unterworfen, zerfällt sie in Kohlensäure und Guajacen, $C_5 H_8 O$, ein bittermandelähnlich riechendes, bei 118° siedendes Oel, welches sich auch unter den Produkten der trocknen Destillation des Guajakharzes befindet. Das außerdem unter diesen Produkten befindliche Guajakol wurde schon §. 192 erwähnt.

Andere hierher gehörige Harzgemische sind: das aus ostindischen, brasilianischen und mexicanischen Amyris-Arten stammende Elemiharz; das von der westindischen Hymenaea Courbaril kommende Animeharz;

der in der Berberei von Callitris quadrivalvis gewonnene Sandarak; der allgemein bekannte Weihrauch (Olibanum), welcher in Abyssinien und Ostindien von Boswellia-Arten gewonnen wird; die Myrrhe, welche in Abyssinien und Arabien von Balsamodendron Myrrha gewonnen wird; das durch seine blasenziehenden Eigenschaften ausgezeichnete Euphorbiumharz, im Innern Afrika's von Sträuchern der Gattung Euphorbia gewonnen; der Stinkasant (Asa foetida), dessen penetranter Geruch und medicinische Wirksamkeit hauptsächlich von schwefelhaltigen flüchtigen Oelen herrührt, wird in Persien durch Einschnitte in die Wurzel von Ferula Asa foetida gewonnen; das als Malerfarbe und durch seine giftigen Eigenschaften bekannte Gummigutt stammt von Hebradendron-Arten in Siam, auf Ceylon und in Brittisch-Ostindien; Drachenblut von Dracaena Draco auf den canarischen Inseln, mehreren Calamus-Arten und Pterocarpus Draco in Westindien; das Xanthorrhoeaharz von Xanthorrhoea hastilis in Neuholland ist schön gelb gefärbt, giebt bei der Destillation Pheuol und bei der Behandlung mit Salpetersäure Pikrinsäure.

§. 259. Von den fossilen Harzen ist zunächst der Bernstein zu nennen. Sofern er als Material zur Darstellung der Bernsteinsäure dient, ist schon bei dieser von ihm die Rede gewesen. Er kommt in Braunkohlenlagern verschiedener Länder und in Geschieben (Sand, Lehm) vor, in welche er beim Diluvium von seiner ursprünglichen Lagerstätte, den Braunkohlen, hingeschwemmt worden ist, und von wo aus ihn die Ostsee (besonders zwischen Königsberg und Memel) fortdauernd an's Ufer spült, oder wenigstens so aufrührt, daß er in der Nähe der Küste herausgefischt werden kann. Unzweifelhaft stammt er von einem Baume aus der Familie der Abietineen, welcher in der Braunkohlenflora reichlich vertreten war, und welchen man Pinites succinifer genannt hat. Die concentrisch blätterigen Stücke sieht man als das aus der Rinde hervorgequollene, die großen knolligen Stücke als das unten aus der Pfahlwurzel ergossene Harz an. Von welcher Beschaffenheit das ursprüngliche Harz war, und wie sich der Bernstein in seiner gegenwärtigen Beschaffenheit als Produkt Jahrtausende lang fortgesetzter äußerer Einwirkungen davon unterscheidet, ist nicht zu bemessen. Das Ansehen, der Härtegrad, die Pulverisirbarkeit, die Eigenschaft, beim Reiben elektrisch zu werden, und das sonstige äußere Verhalten des Bernsteins sind allgemein bekannt. Das spec. Gew. ist = 1,065 bis 1,07. In einzelnen Bernsteinstücken findet man Höhlungen, erfüllt mit einer zähen gelbbraunen Flüssigkeit, welche nach dem Trocknen wie Bernstein aussieht. Bei 287° schmilzt der Bernstein, erleidet aber dabei, und noch mehr bei gesteigerter Erhitzung, eine Zersetzung, deren dampfförmig entweichende Produkte sich in flüchtiges, brenzlich aromatisch riechendes Oel (Oleum succini), Bernsteinsäure und Wasser verdichten; der Rückstand, das sogenannte Colophonium succini, ist in Aether, fetten und ätherischen Oelen löslich, und wird dadurch zur Bereitung der Bernsteinfirnisse tauglich. Wasser zieht aus Bernsteinpulver Spuren von Bernsteinsäure aus; alles Uebrige ist darin vollständig unlöslich. Mehr Bernsteinsäure

zugleich mit einer geringen Menge harziger Substanz geht in Lösungen von ätzenden oder kohlensauren Alkalien über, womit man das Pulver kocht. Digerirt man feines Bernsteinpulver mit absolutem Alkohol und Aether, so lösen sich darin 10 bis 12 Procent einer farblosen weichen harzigen Masse, wovon ein Theil in Alkohol löslich ist, der andere nicht. Was Alkohol und Aether ungelöst ließ, ist auch in fetten und ätherischen Oelen unlöslich. Der Bernsteinsäuregehalt des weißen undurchsichtigen Bernsteins soll bis zu 9,3 Procent betragen; in den undurchsichtigen braunen Stücken ist er bedeutend geringer. Unter den Produkten der Einwirkung von Salpetersäure auf Bernstein befindet sich ein moschusartig riechender Körper und Laurineen-Campher.

Der Asphalt (Erdpech) ist wahrscheinlich gleichen Ursprungs mit dem Steinöl, kommt auch häufig mit diesem zusammen vor (Bergtheer), und verhält sich zu demselben nach seinen allgemeinen Eigenschaften wie ein Harz zu ätherischem Oele, so daß der Bergtheer den Terpentinen oder Balsamen zu vergleichen sein würde. In reichlicher Menge wird er vom todten Meere ausgeworfen, und sammelt sich an dessen Ufern. Große zusammenhängende Massen liefert der Asphaltsee auf der Insel Trinidad. In England, Frankreich, Neufchatel, dem Königreich Neapel und anderen Ländern Europas kommt er nicht selten auf Lagern im angeschwemmten Lande, desgleichen auf Kohlenlagern, theils rein, theils mit kohlensaurem Calcium oder Sand gemengt (Asphaltstein) vor. Er bildet sammet- oder bräunlich-schwarze feste Stücke von mattglänzendem muschligem Bruch, 1,07 bis 1,23 spec. Gew., riecht wenig bituminös, schmilzt bei 100° und riecht dann stärker, verbrennt angezündet ähnlich anderen Harzen mit leuchtender rußender Flamme; der trockenen Destillation unterworfen, liefert er 30 bis 45 Procent brenzliches Oel zugleich mit brennbaren Gasen, etwas Wasser und Spuren von Ammoniak, indem etwa 35 Procent voluminöse Kohle zurückbleiben. Absoluter Alkohol löst 5 Proc. vom Asphalt, Aether sodann noch ferner 70 Proc.; der Alkoholauszug enthält ein gelbes klebriges, der Aetherauszug ein auch in ätherischen Oelen lösliches schwarzbraunes Harz. Der in Aether und Alkohol ungelöst gebliebene Theil, Asphalten genannt, fängt erst bei 300° an zu schmelzen, und ist in Terpentinöl und Steinöl löslich, in Lavendelöl schwer löslich. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel $C_{20}\ H_{32}\ O_3$ ausgedrückt. Uebrigens sind die Asphalte verschiedener Fundorte in dem Grade der Löslichkeit, Schmelzbarkeit und anderen Eigenschaften mehr oder weniger verschieden. — Früher hatte der Asphalt nur eine beschränkte Anwendung, nämlich zum Deckgrund für Kupferstecher, in der Oelmalerei, als Zusatz zu schwarzem Firniß und ähnlichen Zwecken. In neuerer Zeit haben die durch Zusammenschmelzen von Asphalt mit Sand dargestellten Gemische ausgedehnteste Nutzung zu den sogenannten Asphaltarbeiten gefunden, deren Werth nach gewissen Seiten hin überschätzt ist, nach anderen Seiten hin aber eine viel größere Würdigung verdient, als denselben bisher zu Theil geworden ist. Von zweifelhaftem Werthe sind jene Gemische als Dachdeckungsmaterialien, da das Gemisch nicht denjenigen, auch noch in der Kälte dauernden Grad-

von Elasticität besitzt, daß größere zusammenhängende Flächen dem Temperaturwechsel unterworfen sein können, ohne zu bersten. Durch Zusatz von Erdpech oder Theer kann man zwar dem die Zwischenräume des Sandes ausfüllenden asphaltischen Bindemittel jeden beliebigen Grad von Weichheit geben; sollen aber solche Gemische unter dem Einflusse der Bestrahlung durch die Sonne nicht gar zu sehr erweichen, so ist der Zusatz von Theer entsprechend zu beschränken, und dann werden sie wiederum in der Kälte zu spröde, um nicht der Gefahr des Berstens ausgesetzt zu sein. Diese Gefahr vergrößert sich in dem Maße, wie unter dem Einflusse von Luft und Sonne nach und nach das ätherische Oel aus dem Theer sich verflüchtigt. Die Erfahrung lehrt, daß Reparaturen von geborstenen Asphaltdächern nur kurze Zeit vorhalten. Dagegen haben Trottoire aus Asphalt da, wo sie keinem großen Temperaturwechsel unterworfen sind, Asphaltbelegungen des Fußbodens in Küchen, Kellern, Speisekammern, Schweineställen, ferner Auskleidungen von Wasser- und Jaucherinnen, steinernen Krippen, Trögen, Wasserreservoirs ꝛc. mit Asphaltmasse sich allenthalben bewährt, wenn die Arbeit sorgfältig ausgeführt, namentlich die Asphaltlage nicht zu dünn und die Unterlage vor dem Aufbringen des Asphaltes gehörig trocken war. Von ganz besonderer Wichtigkeit ist die Anwendung des sandigen Asphaltgemisches zur Abhaltung der Nässe von den Fundamenten der Gebäude und als Decklage (Isolirschicht) auf dem Fundamente, um das capillare Emporsteigen von Feuchtigkeit in dem Mauerwerke zu verhindern. Hierzu und zu den meisten anderen Verwendungszwecken ist der sogenannte künstliche Asphalt, d. i. eingekochter Steinkohlentheer oder auch Gemische von Theer mit Colophonium, ebenso gut zu gebrauchen wie der natürliche Asphalt, und darf für die Wahl des einen oder des anderen dieser Materialien lediglich das locale Preisverhältniß entscheiden. Die meisten Gasfabriken liefern den Steinkohlentheer zu so niedrigen Preisen, daß es kaum zu begreifen ist, warum die Anwendung desselben beim Häuserbau bisher eine so beschränkte geblieben ist gegenüber dem großen Gewinne, welchen es einem Gebäude bringt, wenn dasselbe von unten her vor capillarer Feuchtigkeit allenthalben geschützt ist. Es würde jedenfalls sehr zweckmäßig sein, nicht nur die Fundamentmauern mit künstlichem Asphalt zu belegen und von außen her zu bekleiden, sondern auch die ganze Bodenfläche, auf welche das Haus zu stehen kommt, mit eingedicktem Theer zu übergießen.

In fossilen Hölzern und in Braunkohlen kommen harzige Substanzen vor, von denen man einzelne mit besonderen Namen belegt hat, z. B. Xyloretin, $C_{20} H_{34} O_2$, aus fossilem Tannenholze, aus Torf und aus frischen Fichtennadeln, desgl. Hartit, eine wallrathartige Substanz in manchen Braunkohlen ꝛc.

Aus allen Humusgemischen, also aus Acker-, Garten-, Wald-, Haide-, Moor-, Wiesen- und Torferden, lassen sich durch Aether, Alkohol und ätherische Oele Stoffe extrahiren, welche gewöhnlich als Wachsharz des Humus bezeichnet werden. Ihre Menge beträgt bei einzelnen Erden bis zu 10 Procent vom Gewichte der in dem Erdgemische enthaltenen

organiſchen Subſtanz, ſelten weniger wie 1 bis 3 Procent. Aus ihren Eigenſchaften ſowohl, wie aus ihrem allgemeinen und beſonderen Vorkommen laſſen ſich keinerlei agronomiſche Beziehungen anders als höchſtens im negativen Sinne herleiten, ſofern anzunehmen iſt, daß jene Stoffe nicht nur ſelbſt unverweslich ſind, ſondern zugleich auch den verweslichen Theil des Humusgemiſches in einem gewiſſen Grade vor Verweſung ſchützen. Es fehlt bis jetzt noch ganz an genaueren Unterſuchungen über dieſe Verhältniſſe. Was wir von der Zuſammenſetzung und einigen anderen Eigenſchaften der harzigen Gemengtheile des Humus wiſſen, beſchränkt ſich auf den Inhalt einer Arbeit Mulder's über die Harze eines leichten und eines dichten holländiſchen Torfes. In dem leichten, die oberen Schichten des Lagers bildenden Torfe fand Mulder zwei Harze, nämlich ein in kaltem Alkohol unlösliches, welches er α-Harz nennt, und ein beim Erkalten der heißen alkoholiſchen Löſung aufgelöſt bleibendes β-Harz. Das α-Harz des leichten Torfes durch mehrmaliges Auflöſen in kochendem Alkohol gereinigt, iſt zuſammengeſetzt nach der Formel $C_{45} H_{84} O_3$; bei gewöhnlicher Temperatur iſt es zerreiblich, ſchmilzt bei 74°, löſt ſich in Aether, Steinöl und ſiedendem Alkohol, iſt leichter als Waſſer, wird von reiner Kalilauge nicht, von kochender Salpeterſäure aber heftig afficirt. Für das β-Harz des leichten Torfes leitet Mulder die Formel $C_{50} H_{56} O_5$ her. Es iſt ſchwarz, ſchmilzt bei 55°, iſt außer in Alkohol und Aether auch etwas in Kalilauge löslich. — Aus dem dichten feſten Torfe konnten, nachdem er mit Waſſer ausgekocht und darauf getrocknet war, durch kochenden Alkohol 3 Harze (α-, β- und γ-Harz), ſodann noch durch Steinöl ein viertes (δ-Harz) extrahirt werden.

Sechste Gruppe.

Pektinkörper, Pflanzengallerte.

§. 260. Die bekannte Eigenſchaft der Fruchtſäfte, desgleichen des Saftes der Mohrrüben, Runkelrüben und vieler anderer fleiſchiger Wurzeln, ſich zu einer Gallerte einkochen zu laſſen, beruht auf der Gegenwart eines eigenthümlichen, vielleicht auch anderweitig in der Pflanzenwelt weit verbreiteten, Beſtandtheils jener Säfte, welchen man Pektin (von πηκτις, Gerinnſel) genannt hat. Obſchon dieſer Stoff in der Form, wie er urſprünglich in den Pflanzen enthalten iſt, keine ſauren Eigenſchaften beſitzt, ſo erleidet er doch ſehr leicht ſowohl innerhalb der Pflanzen, z. B. beim Reifen der Früchte, als durch künſtliche Umwandlungen, eine Veränderung, wodurch er den Charakter einer Säure erhält. Außerdem zeichnet er ſelbſt ſowie die zunächſt von ihm abgeleiteten Verbindungen ſich durch einen den meiſten Pflanzenſäuren zukommenden

größeren Sauerstoffgehalt aus, so daß er jedenfalls zu den Pflanzensäuren und durch sie vielleicht zu den Kohlehydraten in gewisser Beziehung steht. Die eigentlichen chemischen Beziehungen dieser Stoffe sind aber bis jetzt noch so wenig erkannt, daß von ihrer Anordnung in einem System noch keine Rede sein kann, weshalb wir sie an dieser Stelle kurz besprechen wollen.

Nachdem das Pektin zuerst von Vauquelin entdeckt und dann durch Braconnot sein allgemeines Vorkommen nachgewiesen worden war, haben sich verschiedene Chemiker mit der Untersuchung desselben beschäftigt; den meisten Aufschluß über seine chemische Natur und seine Beziehung zur lebenden Pflanze verdanken wir Frémy, welcher die Resultate dieser Forschungen in einer Abhandlung „über das Reifen der Früchte" niedergelegt hat. Das Folgende ist hauptsächlich dieser Arbeit entnommen:

Pektose ist eine sehr verbreitete und fast constant das pflanzliche Zellgewebe begleitende, aber vorzugsweise im Fleische der unreifen Früchte und gewisser fleischiger Wurzeln enthaltene, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Substanz. Ueber die Art ihrer Ablagerung auf der inneren Fläche der Zellwände wurde nichts Genaueres beobachtet; wohl aber läßt sich mit einiger Bestimmtheit annehmen, daß in dem Fleische unreifer Früchte die Pektose einen wesentlichen Antheil an der Verdickung der Zellwände und an der daraus hervorgehenden harten Beschaffenheit der unreifen Früchte habe. Das Weichwerden der Früchte beim Reifen erklärt sich aus der dabei stattfindenden Umwandlung der unlöslichen Pektose in das lösliche Pektin. Dieselbe Umwandlung wird auch durch den gleichzeitigen Einfluß von Säuren und Wärme bedingt. Da auch die in den Fruchtsäften enthaltenen organischen Säuren diese Wirkung hervorbringen, so erklärt sich daraus die Erweichung unreifer Früchte durch Kochen. Obschon die Pektose in ihrem chemischen Charakter als ein indifferenter Körper bezeichnet werden muß, so verbindet sie sich doch mit den in hartem Wasser vorkommenden Calciumsalzen und bedingt das Hartwerden der Wurzeln beim Kochen in solchem Wasser.

Das Pektin findet sich in den Früchten nur in einem schon vorangeschrittenen Zustande der Reife, und bildet sich, wie wir gesehen haben, aus der Pektose durch Kochen derselben mit Säuren. Da die Rüben nicht wie die Früchte freie Säure enthalten, so bedarf es bei ihnen des Zusatzes einer Säure zu der zerriebenen Substanz der Rübe, um durch Kochen des Gemisches die Pektose in Pektin umzuwandeln. Die Darstellung des reinen Pektins ist mit Schwierigkeiten verbunden, da es unter dem Einflusse der Mittel, welche bei seiner Darstellung angewandt werden, leicht verändert wird, und da es sich gewöhnlich mit fremden Stoffen gemengt findet, von welchen es sich nicht leicht trennen läßt. Frémy verfährt auf folgende Weise: Der Saft sehr reifer Birnen wird kalt ausgepreßt, filtrirt, der vorhandene Kalk durch Oxalsäure, die eiweißartigen Substanzen durch eine concentrirte Lösung von Gerbsäure gefällt. Wird darauf die Flüssigkeit mit Alkohol vermischt, so schlägt sich das Pektin in langen gallertartigen Fäden nieder; es wird noch einige Male

wieder in kaltem Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt, bis sich in der zuletzt erhaltenen Auflösung durch Reagentien weder Zucker noch organische Säuren nachweisen lassen. Durch das wiederholte Fällen mit Alkohol werden zugleich die geringen Mengen eiweißartiger Substanz, welche das Pektin hartnäckig zurückhält, beseitigt. Kochhitze muß bei seiner Darstellung vermieden werden, da das Pektin hierdurch rasch verändert wird.

Durch folgende Eigenschaften wird es charakterisirt: es ist vollkommen farblos, unkrystallisirbar, in Wasser löslich; wird aus der wässerigen Lösung, wenn sie verdünnt ist, gallertartig, aus der concentrirten Lösung in langen Fäden gefällt. Gegen Lackmus und andere organische Farbstoffe verhält es sich durchaus neutral. Ist es vollkommen rein, namentlich frei von Parapektin, so wird es durch Bleizucker und Gerbsäure nicht gefällt, wohl aber durch Bleiessig. Auf polarisirtes Licht äußert es keine drehende Wirkung. Durch Alkalien und alkalische Erden wird es augenblicklich in Pektinsäure verwandelt, welche aus der Verbindung durch Säuren unlöslich abgeschieden wird. Es ist dies ein so bezeichnender Charakter für das Pektin, daß es darnach durchaus nicht mit Gummi oder Schleim verwechselt werden kann. Durch den Einfluß der Pektase, eines besonderen Fermentes, von welchem gleich nachher weiter die Rede sein wird, geht das Pektin in Pektosinsäure über; durch Säuren wird es in Metapektinsäure verwandelt. Das Pektin besteht in 100 Theilen aus 40,67 Kohlenstoff, 5,08 Wasserstoff, 54,25 Sauerstoff, woraus sich als einfachste Formel für dasselbe der Ausdruck $C_4 H_6 O_4$ herleitet, von dem es wahrscheinlich ein Vielfaches sein wird.

Parapektin entsteht durch mehrstündiges Kochen einer Pektinlösung, findet sich auch neben diesem in reifen Früchten. Dasselbe verhält sich in der Zusammensetzung und den meisten Eigenschaften gerade so wie das Pektin, unterscheidet sich aber von diesem dadurch, daß es durch Bleizucker gefällt wird. Nach der Art seiner Entstehung läßt sich voraussetzen, daß alles Pektin, bei dessen Bereitung Kochhitze in Anwendung kommt, Parapektin beigemischt enthält.

Metapektin entsteht aus dem Pektin und Parapektin, wenn diese mit einer verdünnten Säure gekocht werden, scheint auch in überreifen Früchten vorzukommen. Es besitzt saure Eigenschaften und röthet Lackmuspapier. Von dem Pektin und Parapektin unterscheidet es sich außer seinen sauren Eigenschaften hauptsächlich durch sein Verhalten gegen Chlorbaryum, welches von diesen drei Verbindungen nur das Parapektin fällt. Mit Säuren kann es sich zu in Wasser löslichen Doppelverbindungen vereinigen, welche durch Alkohol gefällt werden.

§. 261. Pektingährung. In allen pektinhaltigen Pflanzensäften befindet sich ein eigenthümlicher Stoff, welcher fermentartige Wirkungen auf die Pektin-Substanzen ausübt. Diesen Stoff hat Frémy „Pektase" genannt. Er befindet sich in dem Safte der Mohrrüben und Runkelrüben aufgelöst, während Aepfel und andere saure Früchte eine unlösliche Modification desselben enthalten: daher bewirkt der Saft jener Wurzel Pektingährung, während von den Früchten nicht der Saft, wohl aber das

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Fleisch dieselbe hervorruft. Fällt man den Saft junger Mohrrüben mit Alkohol, so wird dadurch die Pektase unlöslich, ohne ihre fermentirende Kraft einzubüßen. Die Pektingährung besteht nun darin, daß Pektase mit einer Pektinlösung zusammengebracht, ohne Gasentwickelung und ohne daß die Luft einzuwirken braucht, die Umwandlung des Pektins in einen gallertartigen, in kaltem Wasser unlöslichen Körper bewirkt. Die Pektase ist unkrystallisirbar, zersetzt sich mit Wasser in Berührung nach wenig Tagen so, daß sie ihre Wirkung auf Pektin einbüßt; Letzteres geschieht auch durch anhaltendes Kochen. Die Substanzen, welche aus dem Pektin durch die Wirkung der Pektase erzeugt werden, unterscheiden sich von jenem durch saure Eigenschaften, durch Wasser, welches bei ihrer Bildung sich ausscheidet, und durch ihre Sättigungscapacität. — Das erste Produkt der durch Pektase bewirkten Zersetzung des Pektins ist die Pektosinsäure, $C_{32} H_{46} O_{50}$. Auch durch Einwirkung verdünnter und kalter Lösungen der ätzenden und kohlensauren Alkalien auf Pektin entsteht sie, indem sich dann die entsprechenden Salze derselben bilden. Sie ist gallertartig, in kaltem Wasser schwer löslich, bei Gegenwart von Säuren unlöslich; in kochendem Wasser aufgelöst, erstarrt sie beim Erkalten gallertartig. Durch Kochen mit Wasser, desgleichen durch fortgesetzte Einwirkung der Pektase oder durch einen Ueberschuß angewandter Alkalien geht sie leicht in Pektinsäure über. Ihre Salze sind gallertartig und unkrystallisirbar. — Die Pektinsäure ist, seitdem sie von Braconnot entdeckt war, den Chemikern allgemein bekannt gewesen und mehrfach untersucht worden. Sie entsteht unter den zuvor angegebenen Bedingungen. Gewöhnlich stellt man sie dar, indem man das Fleisch von Mohrrüben mit der verdünnten Lösung eines kohlensauren Alkalis kocht: es bildet sich auf Kosten der in den Mohrrüben enthaltenen Pektose ein pektinsaures Salz. In einigen Fällen enthalten die Wurzeln schon fertig gebildete Pektinsäure, gewöhnlich jedoch nicht. Gießt man zu der Auflösung des pektinsauren Salzes eine Säure, so wird die Pektinsäure gallertartig niedergeschlagen. Hatte man einen Ueberschuß von kohlensaurem Alkali angewandt, oder zu lange gekocht, so konnte die zuerst gebildete Pektinsäure wieder zerstört werden, indem sie zu Metapektinsäure wurde, welche in Wasser löslich ist, und daher durch eine Säure aus der Auflösung ihres Alkali-Salzes nicht gefällt wird. Die Pektinsäure ist in kaltem Wasser unlöslich, in kochendem Wasser schwer löslich; beim Kochen mit Wasser geht sie aber alsbald in Metapektinsäure über. Ihre löslichen Salze besitzen die Eigenschaft, beträchtliche Mengen von Pektinsäure aufzulösen; darum hält es sehr schwer, pektinsaure Salze von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Ihre Zusammensetzung wird ausgedrückt durch die Formel $C_{16} H_{22} O_{15}$. —

Behandelt man pektinsaure Salze einige Stunden lang mit kochendem Wasser, so findet man nachher die Base mit einer neuen Säure verbunden, welche die Unkrystallisirbarkeit mit den anderen pektinartigen Substanzen theilt, von der Pektinsäure sich durch Löslichkeit in Wasser, entschieden saure Reaction, und durch die Zusammensetzung unterscheidet. Diese, durch überschüssiges Barytwasser aus ihrer Auflösung fällbare

Säure ist von Frémy **Parapektinsäure** benannt worden. — Wird eine Pektinlösung, besonders in Berührung mit Pektase, eine Zeit lang sich selbst überlassen, so wird sie stark sauer und verliert die Eigenschaft, durch Alkohol gefällt zu werden: sie verwandelt sich in **Metapektinsäure**. Sehr rasch erleidet das Pektin, ebenso auch das Parapektin, die Pektosinsäure, Pektinsäure und Parapektinsäure, durch Kochen mit überschüssigen Alkalien oder mit stärkeren Säuren dieselbe Zersetzung. Die Metapektinsäure ist in Wasser löslich, unkrystallisirbar, ihre Salze sind gleichfalls löslich; daher wird sie auch weder von Bleizuckerlösung, noch von überschüssigem Kalk- oder Barytwasser gefällt, wohl aber von Bleiessig. Ihre Zusammensetzung drückt die Formel $C_8 H_{10} O_7$ aus. — Para- und Metapektinsäure reduciren, ähnlich wie Zucker, alkalische Kupferlösung, die letztere auch Gold- und Silbersalze. — Endlich hat Frémy noch ein schwarzes humussäureartiges Zersetzungsprodukt des Pektins, die **Pyropektinsäure**, $C_{14} H_{18} O_9$, beobachtet, welche sich neben Kohlensäure und Wasser bildet, wenn Pektin einer Temperatur von 200° ausgesetzt wird.

Die durchaus amorphe Beschaffenheit der pektinartigen Stoffe, die geringe Beständigkeit derselben und die Reichlichkeit ihres Vorkommens in einzelnen Pflanzenorganen lassen auf eine wichtige Betheiligung dieser Verbindungen an den Lebensvorgängen in den Pflanzen, welchen sie angehören, schließen. Wir kennen sie jedoch bei weitem noch nicht hinreichend genug, um zu bestimmteren Ansichten über ihren Antheil an der organisch-chemischen Stoffmetamorphose in den Früchten, rübenartigen Wurzeln ꝛc. berechtigt zu sein. Ihre Metamorphose beim Reifen der Früchte läßt sich, nach Frémy, dahin zusammenfassen: daß die unreifen Früchte Pektose enthalten, welche allmälig in Pektin übergeht; und dieses verwandelt sich, indem es noch mehrere Uebergangsstufen durchmacht, zuletzt in Metapektinsäure. Bei diesen Metamorphosen betheiligt sich theils als Agens des Zersetzungsprocesses die Pektase, theils sind die in dem Fruchtsaft enthaltenen Säuren unwirksam. Die Fruchtgelées enthalten als gelatinirenden Bestandtheil theils Pektosinsäure, theils Pektinsäure. — Eine nahe Beziehung der Pektinstoffe zu den Kohlehydraten giebt sich auch in ihren Zersetzungsprodukten zu erkennen; das Pektin wird nämlich durch Salpetersäure in Zuckersäure und Schleimsäure übergeführt. Die Metapektinsäure zerfällt durch Einwirkung ätzender Alkalien in Ameisensäure und Protocatechusäure. In Zucker konnten dagegen die Pektinstoffe bis jetzt nicht übergeführt werden.

VI. Die eiweißartigen Substanzen oder Proteïnstoffe.

§. 262. Wenn von den stickstoffhaltigen Bestandtheilen einer Pflanze im Allgemeinen die Rede ist, so denkt man dabei zunächst weniger an irgend eine von den bisher erwähnten organischen Stickstoffverbindungen, also Asparagin, Amygdalin, Indigo, Alkaloïde ꝛc., sondern vielmehr an diejenigen durch Eiweiß, Kleber und Legumin repräsentirten Stoffe, welche in umfangreichster Weise an den organisch-chemischen Vorgängen in jeder Pflanzenzelle betheiligt sind, und von welchen wir geradezu annehmen dürfen, daß sie die höchsten Glieder in der Produktenreihe der chemisch bildenden Thätigkeit des Pflanzenorganismus und zugleich die eigentlichen Regulatoren der organischen Stoffmetamorphose sind, gegenüber den mehr als Baumaterial dienenden stickstofffreien Verbindungen. Das Vorkommen dieser Stoffe in den Pflanzen ist ein allverbreitetes, wie ja schon darin ausgesprochen liegt, daß wir denselben einen wesentlichen Antheil an allen vitalen Vorgängen vindiciren. In je höherem Grade ein Pflanzenorgan der Herd für diese Vorgänge ist, oder je mehr es dazu bestimmt ist, ein solcher Herd zu werden, um so reicher an Proteïnsubstanzen ist es: wir finden sie daher am reichlichsten ebenso in dem vollsaftigen Zellgewebe aller jungen Pflanzentheile, wie namentlich in den Samen; die geringsten Mengen dagegen allenthalben da, wo das Leben mehr oder weniger abgeschlossen ist, also in Blättern und Stengeln krautartiger Pflanzen nach vollendeter Fruchtreife, bei perennirenden Gewächsen im Holzkörper und dem Laubabfalle. Sie sind theils im Zellsafte gelöst, theils machen sie einen Hauptbestandtheil des sogenannten Protoplasmas und derjenigen Formelemente der Zellen aus, welche im physiologischen Sinne als Mittelpunkt des Lebensprocesses angesehen werden, also des Zellenkerns und des Primordialschlauches. Gegenüber dieser zweifachen Art des Vorkommens ist noch die Ablagerung von Proteïnsubstanzen in den als Nahrungsdepot dienenden Zellen der Samen zu unterscheiden.

In einer und derselben Pflanze oder einem bestimmten Organe und bei gleichem Entwickelungsstadium zeigt sich in dem Gehalte an Proteïnstoffen ein Unterschied innerhalb gewisser Grenzen, welcher von klimatischen und Bodenverhältnissen abhängig ist, und sich im Allgemeinen dahin zusammenfassen läßt, daß alle Bedingungen, welche eine üppigere Ernährung der Pflanzen bedingen, auch auf reichlichere Erzeugung und Ablagerung von Stickstoffverbindungen hinwirken.

Nachstehende Tabelle, deren Zahlen größtentheils dem Werke von Dietrich und König „Zusammensetzung und Verdaulichkeit der Futterstoffe“ entnommen sind, giebt einen Ueberblick über den mittleren Gehalt

der wichtigsten landwirthschaftlichen Culturgewächse und Futterstoffe an Proteïnstoffen. Derselbe ist nach dem durch die Elementaranalyse gefundenen Stickstoff berechnet, indem man den Stickstoffgehalt der organischen Substanz zu 16 Procent annimmt, und also die gefundene Stickstoffmenge mit 6,25 multiciplirt.

Name der Pflanze oder des Pflanzentheils	Procente an	
	Wasser	Proteïnsubst.
1. Grünfutter:		
Weidegras	78,35	5,24
Gras vor der Blüthe	75,0	3,0
" am Ende der Blüthe	69,0	2,5
Futterroggen	72,9	3,3
Hafer, Anfang der Blüthe	81,0	2,3
Futtermais	85,01	1,85
Mohar, in der Blüthe	76,50	5,36
" nach " "	64,22	5,82
Sorgho	76,95	2,34
Gemengfutter (Wicken und Hafer)	84,44	2,49
Rothklee, in der Blüthe	82,83	3,36
" volle "	80,41	2,91
Luzerne, ganz jung	81,0	4,5
" in der Blüthe	74,0	4,5
Esparsette, in der Blüthe	80,0	3,2
Incarnatklee	81,5	2,7
Hopfenklee	80,0	3,5
Melilotenklee	87,5	2,9
Sandluzerne, Anfang der Blüthe	78,0	4,0
Schwed. Klee, " " "	85,0	3,3
" " volle "	82,0	3,3
Weißklee, in der Blüthe	80,5	3,5
Wundklee, " "	82,61	2,59
" nach " "	76,21	2,40
Bokharaklee, in " "	77,06	5,67
Serradella, " "	80,0	3,6
Lupinen, vor " "	87,6	2,5
" halbreif	83,9	2,8
Saubohnen, Anfang der Blüthe	87,3	2,8
Futterwicken, in " "	82,0	3,1
Erbsen " " "	81,5	3,2
Buchweizen	85,86	2,05
Ackerspörgel, in der Blüthe	80,0	2,3
Riesenspörgel	85,0	1,52
Futterdistel	86,68	2,91
Futterginster	51,5	4,5
Futterraps	87,05	3,13
Rübenblätter	88,59	2,26
Mohrrübenblätter	79,35	3,51
Futterkohl	89,6	1,7
Kohlrabiblätter	85,0	2,8
Kartoffelkraut	11,07	9,39
Topinamburkraut	67,66	3,15

Name der Pflanze oder des Pflanzentheils	Procente an	
	Wasser	Proteïnsubst.
Baumlaub	55,00	5,47
Karthäuser-Nelke	12,44	15,32
Brennnessel	11,42	18,34
Haidekraut, ganze Pflanze	45,06	3,40
" grüne Spitzen	46,65	4,21
2. Heu:		
Wiesenheu	14,59	10,11
Grummet	13,92	12,62
Raigras	11,23	8,00
Thimotheegras	14,3	9,7
Mohar	12,05	9,87
Futterroggen	14,3	10,4
Wickhafer	16,7	15,2
Rothklee	18,38	12,97
Luzerne	15,07	14,76
Esparsette	14,26	14,85
Incarnatklee	16,07	12,57
Weißklee	13,61	15,97
Schwedischer Klee	15,88	14,88
Wundklee	15,14	9,66
Hopfenklee	13,79	16,51
Bokharaklee	13,52	15,84
Sandluzerne	16,7	15,2
Serradella	15,00	15,2
Lupinen (gelbe)	18,54	13,89
Futterwicken	14,90	17,60
Erbsen	16,7	14,3
Ackerspörgel	14,00	11,78
3. Stroh:		
Weizen	13,55	3,03
Winterdinkel	14,3	2,0
Roggen	13,00	3,61
Hafer	13,63	4,55
Gerste	13,31	3,57
Mais	14,0	3,0
Erbsen	14,28	7,56
Bohnen	17,82	12,01
Wicken	13,40	6,98
Linsen	14,3	14,0
Lupinen	14,20	5,43
Raps	19,0	2,7
4. Spreu und Schoten:		
Weizen	12,15	5,10
Dinkel	14,3	2,9
Roggen	14,3	3,5
Hafer	13,62	4,90
Gerste	14,17	3,07
Erbsen	13,25	11,95
Bohnen (Hülsen)	13,75	10,90

Name der Pflanze oder des Pflanzentheils	Procente an	
	Wasser	Proteïnsubst.
Futterwicken	14,22	10,22
Lupinen, Schoten	11,70	9,74
" Stengel	11,12	5,62
" Blätter	10,65	18,08
Weißkleesamen	11,41	18,35
Raps	11,74	4,29
5. Wurzelgewächse:		
Kartoffeln	74,61	2,17
Topinambur	80,88	1,92
Zuckerrübe	82,25	0,98
Runkelrübe	86,64	1,19
Mohrrübe	84,37	1,28
Kohlrübe	88,41	1,15
Riesenmöhre	86,31	0,83
Oberndörfer Rübe	91,45	0,62
Stoppelrübe	81,5	0,8
Turnips	92,0	1,1
Pastinake	88,3	1,6
Kürbis	92,5	1,3
6. Körner:		
Weizen	13,16	12,66
Roggen	14,94	13,31
Hafer	12,52	12,66
Gerste	13,07	12,09
Mais	12,38	9,94
Reis	12,54	8,38
Hirse	14,0	14,5
Trespe	14,12	8,89
Buchweizen	12,77	10,06
Erbsen	13,92	22,72
Bohnen	16,16	24,88
Gartenbohnen	14,8	26,3
Linsen	12,68	23,97
Lupinen (gelbe)	12,61	35,32
" (blaue)	13,75	21,29
Futterwicken	13,82	27,97
Serradella	8,86	21,95
Eicheln, geschält	28,96	4,84
" ungeschält	38,47	3,27
Kastanien, geschält	48,98	3,13
" ungeschält	48,98	6,28
Lein	12,15	22,36
Raps	11,0	19,4
Hanf	12,2	16,3
Mohn	14,7	17,5
Madia	8,4	32,9
Leindotter	8,4	28,5
Sesam	4,5	18,9
Baumwollensamen	8,28	22,78
Palmkerne	7,63	8,44
Chinesische Oelbohnen	6,91	38,29

Name der Pflanze oder des Pflanzentheils	Procente an Wasser	Procente an Proteïnsubst.
7. Fleischige Früchte:		
Stachelbeeren	86,0	0,5
"	trockene Subst.	3,57
Johannisbeeren	85,0	0,45—0,77
"	trockene Subst.	3,0—5,13
Erdbeeren	87,0	0,619
"	trockene Subst.	4,76
Himbeeren	83,8	0,546
"	trockene Subst.	3,37
Brombeeren	86,4	0,51
"	trockene Subst.	3,75
Weintrauben	79,977	0,832
"	trockene Subst.	4,155
Kirschen	75,37	0,903
"	trockene Subst.	3,67
Mirabellen	82,236	0,197
"	trockene Subst.	1,11
Reineclaude	80,841	0,477
"	trockene Subst.	2,49
Pflaumen	88,751	0,475
"	trockene Subst.	4,22
Aprikosen	84,966	0,832
"	trockene Subst.	5,53
Pfirsiche	84,966	0,832
"	trockene Subst.	5,534
Apfel (engl. Reinette)	82,029	0,520
" "	trockene Subst.	2,90
" (Taffetas blanc)	85,080	0,220
" "	trockene Subst.	1,47
Rothbirne	83,950	0,260
"	trockene Subst.	1,62
8. Gewerbliche Abfälle:		
a. der Mehlfabrikation:		
Weizenaftermehl	13,94	15,23
Futtermehl	11,54	13,88
Gerstenfuttermehl	12,52	10,80
Graupenabfall	12,11	11,08
Reismehl	9,94	10,89
Roggenkleie	11,61	14,69
Weizenkleie	12,80	13,82
Weizengrieskleie	10,71	14,04
Dinkelkleie	12,61	15,12
Buchweizenkleie	16,00	16,74
Erbsenkleie (Schalen)	12,98	7,14
b. Abfälle der Brennerei und Bierbrauerei:		
Malzkeime	10,09	24,18
Biertreber	77,65	4,62
Roggenschlempe	92,16	1,64
Kartoffelschlempe	95,03	1,28
Schlempe aus Hefefabriken	96,74	0,73

nach Fresenius; die Zahlen beziehen sich auf das Fruchtfleisch ohne die Kerne.

Name der Pflanze oder des Pflanzentheils	Procente an	
	Wasser	Proteïnsubst.
Maisschlempe	90,61	1,98
Melasseschlempe	91,86	2,04
c. Abfälle aus Stärkefabriken:		
Kartoffelfaser	85,5	1,0
Kartoffelpulpe	86,11	0,68
Rückstände	94,79	0,36
Weizenschlempe	89,20	1,38
Reisschlempe, halbtrocken	48,29	9,69
Maisschlempe, "	14,87	14,25
Weizentreber	74,02	4,35
d. Abfälle aus Zuckerfabriken:		
Rübenmelasse	18,33	8,67
Preßrückstände	71,77	1,91
Centrifugenrückstände	82,0	1,0
Diffusionsrückstände (frisch)	92,86	0,59
" (nachgepreßt)	88,08	0,97
Rübenschabsel	82,91	1,28
e. Rückstände aus Oelfabriken: (Der Vollständigkeit wegen sind die bereits §. 112 gegebenen Zahlen hier wieder mit aufgeführt.)		
Leinkuchen	12,19	29,48
Leinmehl	12,00	32,72
Rapskuchen	11,84	31,59
Rapsmehl	8,51	33,14
Rübsenkuchen	12,43	28,31
Rübsenmehl	7,20	36,80
Hanfsamenkuchen	9,91	29,84
Leindotterkuchen	11,77	33,10
Mohnkuchen	11,45	31,91
Sesamkuchen (weißer)	12,45	36,57
" (schwarzer)	10,51	33,19
Palmkernkuchen	10,53	16,89
Palmkernmehl	10,47	18,43
Buchelkuchen (mit Schale)	16,10	18,15
" (entschält)	12,5	37,1
Erdnußkuchen (mit Hülse)	9,86	30,96
" (ohne ")	10,64	44,35
Baumwollensamenkuchen (mit Hülse)	11,28	23,63
" (ohne ")	11,23	38,77
Cocosnußkuchen	9,39	20,24
Madiakuchen	11,2	28,1
Nigerkuchen	11,47	33,12
Candlenutskuchen	7,22	54,38
Sonnenrosenkuchen	10,00	36,55
Maiskeimkuchen	10,75	13,49
Olivenpreßkuchen	13,76	6,02
Cacaokuchen	11,19	17,88
Mandelkuchen	9,69	41,28
Kuchen aus chinesischen Oelbohnen	12,82	45,93

§. 263. Aus vorstehender Tabelle lassen sich leicht manche allgemeine Folgerungen ziehen. Was zunächst die Fruchtorgane betrifft, so sind die Samen weit stickstoffreicher als die Pericarpialtheile. Dies spricht sich namentlich deutlich aus in dem fleischigen Pericarpium der Beerenfrüchte und anderen Obstes, wobei der Proteïngehalt der trocknen Substanz bis 1,5 (Birnen und Aepfel) heruntergeht und höchstens auf 5,53 Procent (Pfirsiche und Aprikosen) steigt. Unter den Samen hat man den geringsten Gehalt an Proteïnsubstanzen bei Eicheln, den größten bei Hülsenfrüchten, nämlich durchschnittlich ungefähr doppelt so hoch wie bei Getreide, gefunden. Von den gewöhnlichen, zur menschlichen Nahrung dienenden mehligen Samen ist der Reis am stickstoffärmsten; sein Gehalt an eiweißartigen Verbindungen ist nur $^2/_3$ von demjenigen des Getreides und $^1/_3$ von dem der Hülsenfrüchte. Unter den einheimischen Getreidearten gilt der Weizen im Allgemeinen als die stickstoffreichste; dieses Verhältniß ist jedoch nicht als ein durchgängig zutreffendes anzunehmen. Bemerkenswerth ist der Unterschied im Gehalte an Proteïnsubstanz bei einem und demselben Samen, je nach der Varietät, der Bodenbeschaffenheit, Düngung und dem klimatischen Einflusse. So z. B. geht nach Péligot der Proteïngehalt des Weizens bei den weißesten feinmehligen Sorten bis auf 10 Procent herab, und bei den glasigsten (Triticum polonicum und compositum) auf resp. 21,5 und 20,6 hinauf. Sommerweizen ist im Allgemeinen stickstoffreicher als Winterweizen. Je mehr ein Boden diejenige Beschaffenheit hat, wonach man ihn als sogenannten geborenen Weizenboden ansieht, um so mehligeres, d. i. amylumreicheres und stickstoffärmeres Korn producirt er. Ueber den Einfluß der Düngung auf den Proteïngehalt hatte man früher auf Grund der älteren Hermstädt'schen Versuche, welche mit unzulänglichen analytischen Hülfsmitteln ausgeführt waren, übertriebene Vorstellungen. Es ist zwar ganz richtig, daß diejenige Art von Düngung, welche ein zu geiles Wachsthum der Pflanze verursacht, auf glasigere, minder mehlige Beschaffenheit des Kernes hinwirkt; dies erklärt sich aber nicht etwa einfach aus der nur mit großen Beschränkungen zulässigen Annahme, daß die Pflanze von einem Elementarbestandtheile eine relativ um so größere Menge assimilire, je reichlicher er ihr in ihrer Nahrung dargeboten wird, sondern ist vielmehr aus dem Begriffe des geilen Wachsthums herzuleiten, welches mehr auf Vermehrung und Wachsthum der Zellen, als auf Erzeugung und Ablagerung von Kohlehydraten in denselben gerichtet ist. Da die Erzeugung von solchen Verbindungen auch durch allgemeine unvollkommene Ernährung gehemmt wird, so kann auch Sterilität des Bodens, überhaupt das den Bedingungen des geilen Wachsthums entgegenstehende Extrem, diejenige unvollkommene Ausbildung der Körner verursachen, wobei der größere Stickstoffgehalt derselben nur ein Ausdruck für die verminderte Ablagerung von Stärke ist. — Da die Zellschichten im Getreide, in welchen die Proteïnstoffe besonders reichlich abgelagert sind, sich dicht unter der Oberhaut befinden, so erklärt es sich leicht, daß im Stickstoffgehalte die Kleie das Mehl übertrifft, und daß das gröbere Brod sich vor dem feineren, aus möglichst kleiefreiem Mehle bereiteten darin auszeichnet. Die Kleie

ist als Futtermittel, welches den geringeren Gehalt anderen Futters an eiweißartigen Stoffen compensiren soll, längst geschätzt gewesen, und neuerdings zu einer nach weiteren Kreisen hin zugänglichen Handelswaare geworden, deren Werth vorzugsweise nach dem Stickstoffgehalte bemessen werden muß, da sie an anderweitigen, für die thierische Ernährung in Betracht kommenden Bestandtheilen um so weniger enthält, je vollkommener die Mehlfabrikation war, deren Abfall sie ist. Ihr Stickstoffgehalt variirt aber innerhalb so weiter Grenzen, daß die eine Sorte fast doppelt so viel werth sein kann als die andere; es dürfte daher eine Untersuchung derselben niemals unterbleiben, wenn es sich um einen Fütterungsversuch oder auch nur um Entscheidung für das eine oder das andere Futtermittel nach Maßgabe des Preis- und Werthsverhältnisses handelt. Es kann deshalb dem Landwirthe nicht dringend genug empfohlen werden, vor dem Ankaufe von Futtermitteln diese einer chemischen Analyse unterwerfen zu lassen, und es kann die bereits von verschiedenen Versuchs-Stationen getroffene Einrichtung nicht genug empfohlen werden, wonach dieselben eine Controle über den Handel mit Futtermitteln ausüben, wie dies mit dem Düngerhandel schon seit längerer Zeit der Fall ist. — Unter den unmittelbaren Erzeugnissen landwirthschaftlicher Pflanzenproduktion sind die Samen der Leguminosen durch den größten Gehalt an Proteïnverbindungen ausgezeichnet; er beträgt durchschnittlich das Doppelte von demjenigen des Getreides. Am niedrigsten steht in dieser Beziehung der saftige Theil des Obstes und der Beerenfrüchte, denen daher, sofern sie als Nahrungsmittel dienen, eine entsprechende, außerdem aber aus ihrem Gehalte an Säuren, Zucker und Proteïnsubstanzen herzuleitende Bedeutung beigelegt werden muß.

Die Zahlen der Tabelle, welche die Stengel- und Blattgebilde und unterirdischen Pflanzentheile betreffen, belehren über den im Allgemeinen großen Unterschied im Stickstoffgehalte dieser Pflanzentheile und bei jeder Pflanze, je nach dem Entwickelungsstadium derselben und den anderen, bereits oben angedeuteten Verhältnissen. Diese Verschiedenheiten mahnen wiederum dringend zur Benutzung der Hülfe, welche die chemische Analyse darbietet, um den wirklichen Werth der Bodenprodukte, so weit er sich aus ihrer Zusammensetzung beurtheilen läßt, festzustellen und erst hieraus die richtigen Normen zu ihrer Behandlung und Benutzung zu entnehmen. Es ist zwar jedem praktischen Landwirth bekannt, daß das Getreidestroh einen weit geringeren Futterwerth hat, als Heu, und daß letzteres von sehr ungleicher Güte ist, je nach dem Boden, nach den Pflanzenarten, welche es lieferten, nach der Zeit des Mähens und der Art des Werbens; einen genauen Zahlenausdruck für solche Verschiedenheiten können wir aber nur durch die auf jeden einzelnen Fall angewandte chemische Untersuchung gewinnen, und werden daher die Zahlen der Tabelle nur als ungefähr zutreffende Mittelzahlen annehmen dürfen. Vergleichen wir beim Klee den Stickstoffgehalt der Blätter mit demjenigen der Stengel, und finden wir, daß jener das Doppelte von diesem beträgt, so giebt uns dies einen viel genaueren Maßstab zur Beurtheilung des Verlustes, den wir bei einer den Abfall der Blätter begünstigenden schlechten Werbung des

Kleeheues erleiden, als wenn wir den Verlust nur nach dem Gewichtsunterschiede bemessen wollten. Zeigt sich beim Stroh der obere Theil stickstoffreicher als der untere, so werden wir besser thun, jenen zu verfüttern, den anderen zum Einstreuen zu benutzen, als das ganze Stroh zu beiderlei Zwecken zu verwenden.

Ueber den nach Maßgabe der größeren Ueppigkeit des Wachsthums einer Pflanze vermehrten Stickstoffgehalt derselben haben Ritthausen und Scheven vergleichende Beobachtungen an Gerste, Hafer, Weizen und Wicken angestellt. Gerstenpflanzen, am 16. Juni geschnitten, zeigten, durch kräftige Düngung zu üppigem Wachsthum und dunkelgrüner Färbung der Blätter gebracht, 16,13 Procent Proteïnverbindungen in der trocknen Substanz, auf ungedüngtem Boden gewachsen und gelblichgrün aussehend nur 9,15 Procent; von Hafer, den 25. Juni geschnitten, enthielten üppig gewachsene, dunkelgrün aussehende Pflanzen in der trocknen Substanz 12,42 Proc., gelblichgrün aussehende 6,59 Proc. Proteïnverbindungen; die trockene Substanz von Wickenpflanzen, welche unter ungünstigen Bedingungen gewachsen und den 25. Juni 1854 geschnitten waren, enthielt 19,9 Proc., von solchen, welche kräftig entwickelt und am 9. Juli 1858 geschnitten waren, 26,18 Proc. Proteïnsubstanzen. Aehnliche Differenzen wiederholten sich noch bei zwei anderen, mit Wicken angestellten Versuchen: der Stickstoffgehalt betrug das eine Mal 2,62 und 3,00, bei dem anderen Versuche 2,52 und 3,94 Proc.

§. 264. Eine theoretisch und praktisch gleich wichtige Frage betrifft das relative Verhältniß der näheren Bestandtheile, insbesondere der Stickstoffverbindungen, nach Maßgabe des Entwickelungsstadiums der Pflanze und ihrer einzelnen Organe. Dieselbe läßt sich einfach dahin beantworten: daß der Stickstoffgehalt aller Blatt-, Stengel- und Wurzelgebilde um so größer ist, in je jüngerem Stadium sie sich befinden. Belehrend sind hierüber besondere Versuchsreihen, welche theils vom pflanzenphysiologischen, theils vom agriculturchemischen Gesichtspunkte an verschiedenen Gewächsen unternommen wurden. Bereits pag. 41 wurden die Resultate einer im Jahre 1845 im physiologischen Institute zu Jena von Schleiden und Schmid angestellten Untersuchung über das Verhältniß der organischen und unorganischen Substanz in der Futterwicke in verschiedenen Wachsthumsperioden mitgetheilt. Diese Untersuchung erstreckte sich, wie aus der a. a. O. mitgetheilten Tabelle ersichtlich ist, auch auf die Elementarbestandtheile der organischen Substanz, und zeigt, daß, während sich die absolute Menge des Stickstoffs in der Pflanze von der ersten Periode (ebenso vom Samenzustande) bis zur vierten fast um das 32fache vermehrt, seine relative Menge im Stengel während derselben Zeit sich von 9,11 auf 2,36 Procent vermindert. Der in der jüngsten Periode beobachtete Stickstoffgehalt von 9,11 Procent entspricht einem Procentgehalte von 56,9 Proteïnverbindungen, vorausgesetzt, daß der Stickstoff nur in dieser Form vorhanden ist; müßten wir aber auch einige Procente Asparagin oder eine ähnliche Verbindung darin annehmen, so würde bei so jungen Wickenpflanzen doch mindestens die Hälfte vom Gewichte der

trockenen Masse Proteïnsubstanz sein, d. i. bei weitem mehr, als in den stickstoffreichsten Samen vorkommt.

Bei einer in den Jahren 1851 bis 1853 an der Haferpflanze von Stöckhardt angestellten Untersuchung war das Augenmerk hauptsächlich auf die Verhältnisse des Stickstoffs gerichtet. Von den gewonnenen Resultaten mögen hier diejenigen vom Jahre 1852 mitgetheilt werden. Der Hafer war bei Tharandt auf naßkaltem, schwerem, undurchlassendem Boden nach zweijährigem Kleegrase bei vorherrschend trockner Sommerwitterung gezogen; Saatzeit den 25. Mai; Ernte den 2. September; die Vegetation war eine kräftige; die Einsammlung des zur chemischen Untersuchung bestimmten Materials geschah in 7 Perioden, und zwar in Zwischenräumen von 2—3 Wochen; Ernteertrag 990 Pfd. Körner, 1430 Pfd. Stroh und Spreu pro Magd. Morgen.

Stickstoffgehalt in Procenten trockner Substanz.

Pflanzentheile	Datum des Einsammelns, resp. Entwickelungsstadium der Pflanzen						
	d. 10. Juni 2½ Z. hoch	d. 22. Juni 10 Zoll hoch	d. 6. Juli 18 Zoll hoch	d. 30. Juli Blüthe beendigt	den 13. August	den 26. August	d. 2. Sept. Zeit der Reife
Körner	—	—	—	2,89	1,46	1,92	2,00
Spreu	—	—	—	1,42	1,02	0,86	0,54
Stengel und Blätter . .	11,34	4,41	?	0,80	0,52	0,31	0,28
Wurzeln	6,65	3,57	1,00	0,58	0,45	0,48	0,35

Das Weitere über diese Untersuchung und die Folgerungen, welche der Beobachter daraus zieht, ist nachzusehen in seinem „Chemischen Ackersmann" Jahrg. 1855, Heft 2 und 3.

Aus einer Untersuchung Scheven's über die Wachsthumsverhältnisse der Gerstenpflanze vom Jahre 1855 ergaben sich die folgenden auf das Verhältniß des Stickstoffs bezüglichen Zahlenresultate. Derselbe ist in Procenten der trocknen Substanz von dem ganzen über die Erde gewachsenen Theile der Pflanze ausgedrückt.

Datum des Einsammelns, resp. Entwickelungsstadium der Pflanze.

d. 28. Juni, 34 Tage nach der Aussaat, die Pflanze 1 Fuß hoch	den 17. Juli, während der vollen Blüthe	den 30. Juli, unten Blätter vertrocknet, oberer Theil der Pflanze noch grün	d. 8. Aug. Blätter meist vertrocknet, Körner noch weich	d. 21. Aug. völlige Reife
3,061	1,725	1,483	1,121	1,290

Die nach rein landwirthschaftlichen Erfahrungen längst bekannte und zur Erzielung eines möglichst kräftigen Futters praktisch ausgebeutete Thatsache, daß alles Klee- und Grasheu um so besser nährt, je jünger es gemäht war, findet in den von verschiedenen Agriculturchemikern besonders zu diesem Zwecke angestellten vergleichenden Untersuchungen des Stickstoffgehaltes ihre Bekräftigung. Während in ganz jungem Klee, welcher vom 29. Mai bis 24. August 6 Mal gemäht war, 3,37 Proc. Stickstoff gefunden wurde, zeigte sich der Stickstoffgehalt des bei beginnender Blüthe gemähten auf 1,99 Procent vermindert. — Mit Uebergehung vieler, dieselbe Thatsache auch an anderweitigen Pflanzen bestätigenden Versuche will ich hier nur noch von Schulze's Beobachtungen über den Unterschied im Stickstoffgehalte der verschiedenen Theile der Wurzeln anführen: daß bei Weizen und Klee (wahrscheinlich bei allen Pflanzen) der Stickstoffgehalt je näher nach der Spitze der Wurzeln zu um so größer ist. Schulze fand ihn am äußersten Ende der Wurzeln bei Weizen, welcher in der Blüthe stand, 2,31, an dem obersten Theile nur 1,24; bei jungen Kleepflanzen an der Spitze der Wurzel 3,47, an dem obersten Theile der Wurzel nur 1,25 Procent der trocknen Substanz.

§. 265. Ueber den Ort in der Pflanze und diejenigen Organe derselben, welche als Bildungsherd der Proteïnsubstanzen dienen, ebenso von den Uebergangsstufen organischer Stoffe, aus denen sie zunächst entstehen, und von den äußeren physikalischen Bedingungen ihrer Entstehung, wissen wir bis jetzt erst sehr wenig. Ihr Ursprung hat bis jetzt nur von der lebenden Pflanze hergeleitet werden können; aus Combinationen anderer organischer Stoffe lassen sie sich weder künstlich darstellen, noch scheint irgendwie im thierischen Körper eine solche Metamorphose stattzufinden. Es ist anzunehmen, daß das unorganische Material, woraus sie den Stickstoff entnehmen, Ammoniak sei, mag dieses nun der Pflanze von außen zugeführt oder in ihr erst aus anderen stickstoffhaltigen Bestandtheilen der Nahrung, z. B. Salpetersäure, gebildet sein. Man schließt dies daraus, daß das Ammoniak in hohem Grade befähigt und geneigt ist, sich mit vielen organischen Stoffen zu neuen Verbindungen zu combiniren. Beim Keimen der Samen hat man keine Vermehrung der in den Cotyledonen oder im Albumen niedergelegten Mengen von Proteïnverbindungen, aber ebenso wenig eine Verminderung derselben, sondern nur eine Metamorphose, z. B. des unlöslichen Klebers in lösliches Eiweiß beobachtet. Erst mit dem Eintreten der assimilirenden Thätigkeit durch die Blätter und unter Einwirkung des Lichtes auf dieselbe beginnt die Entstehung neuer Proteïnsubstanz; dieselbe scheint jedoch nicht von der Gegenwart des Chlorophylls abhängig zu sein, denn auch in nicht grünen Organismen, wie z. B. den Hefepilzen, findet eine reichliche Vermehrung der Proteïnstoffe auf Kosten aufgenommener Ammoniumverbindungen statt.

§. 266. Im thierischen Körper ist das relative Verhältniß der eiweißartigen Stoffe zu den übrigen organischen Substanzen im Allgemeinen viel größer, als in den Pflanzen, weshalb man sie auch früher als thierische Stoffe ansah und bezeichnete. Im vorigen §. wurde

bereits erwähnt, daß sie im Thierkörper nicht gebildet werden, sondern der Pflanzenorganismus der einzige Herd ihres Entstehens sei. Alle thierischen Proteïnverbindungen sind also auf entsprechende Bestandtheile von Pflanzen zurückzuführen, welche pflanzenfressenden Thieren zur Nahrung dienten. Gleichwie die pflanzlichen Proteïnverbindungen gegen einander nur als Modificationen, ähnlich etwa wie die Kohlehydrate unter sich, anzusehen sind, so sind sie auch von denen des Thierkörpers nicht wesentlich verschieden, erleiden also, indem sie aus der Pflanze in den Thierkörper übergehen und in diesem als Bestandtheile des Blutes zu Organbestandtheilen werden, keine ihre Zusammensetzung oder ihren allgemeinen Charakter alterirende Veränderung. Nachdem man früher schon die Aehnlichkeit dieser Stoffe erkannt oder wenigstens geahnt hatte, erwarb sich Mulder das große Verdienst, dieselbe genauer festzustellen. Von den Ansichten, welche er über ihre Constitution entwickelte, und wonach er auch den Namen und Begriff Proteïnverbindungen in die Wissenschaft einführte, wird weiter unten die Rede sein. Liebig ging darauf so weit, die pflanzlichen und thierischen Proteïnverbindungen als geradezu unter einander identisch zu erklären, indem er das pflanzliche Eiweiß dem thierischen, den Kleber des Getreides dem thierischen Fibrin, das Legumin der Hülsenfrüchte dem Käsestoff der Milch verglich. Unter den stickstoffhaltigen Bestandtheilen des thierischen Körpers sind einige, z. B. Collagen, Chondrigen, Hornsubstanz, welche sowohl in der Zusammensetzung wie in den Eigenschaften jenen Verbindungen zwar nahe stehen, sich aber doch in gewissen Beziehungen von ihnen unterscheiden, und für welche unter den Pflanzenstoffen uns bis jetzt noch keine Repräsentanten bekannt geworden sind.

Allgemeine Charakterisirung der eiweißartigen Stoffe.

§. 267. In den physikalischen Eigenschaften bieten diese Verbindungen nichts Hervortretendes dar. Sie kommen in den lebenden Körpern theils gelöst, theils in fester Form vor. In vollkommen reinem Zustande sind sie geruch- und geschmacklos, farblos oder schwach gelblich gefärbt. Ihr specifisches Gewicht ist annähernd = 1,3. Sie lassen sich nicht ohne Zersetzung schmelzen, noch weniger verflüchtigen. Die löslichen, repräsentirt durch Eiweiß, Caseïn, Legumin und Blutfibrin, werden durch verschiedene Ursachen in den unlöslichen (coagulirten) Zustand übergeführt; die unlöslichen sind nicht nur in Wasser, sondern auch in den meisten anderen Flüssigkeiten, welche nicht chemisch modificirend auf sie wirken, unlöslich, quellen aber mit Wasser an, und bieten dann diejenige weichelastische oder auch schleimige Beschaffenheit dar, welche für ihre Functionen im lebenden Körper bedeutungsvoll ist. Mit diesem Verhalten steht ihre Unkrystallinität im Zusammenhange, welche jedoch nicht durchaus typisch für sie zu sein scheint, da in vielen Pflanzen sogenannte Krystalloïde vorkommen, die ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften nach zu den Eiweißkörpern gerechnet werden müssen. Von wässerigen Alkalien

werden sie beim Erwärmen gelöst, die Auflösung zeigt aber, selbst wenn sie möglichst viel Proteïnsubstanz enthält, noch alkalische Reaction; der durch Säure hervorgebrachte Niederschlag ist in der Zusammensetzung mehr oder weniger modificirt. Zu den Lösungsmitteln, von welchen es zweifelhaft ist, ob sie in gewissem Grade zersetzend einwirken, gehören concentrirte Essigsäure und Phosphorsäure; für einige dieser Verbindungen dienen auch die gewöhnlichen Pflanzensäuren und sehr verdünnte Mineralsäuren als Lösungsmittel. In allen diesen sauren Lösungen werden durch gelbes sowohl wie rothes Blutlaugensalz Niederschläge hervorgebracht, wodurch sich die Proteïnverbindungen von gewissen anderen, ihnen nahestehenden thierischen Substanzen unterscheiden. Die Auflösung der Proteïnsubstanzen in heißer concentrirter Salzsäure färbt sich beim Kochen unter Luftzutritt prachtvoll violett. Als Erkennungsmittel, welche freilich auch auf verwandte Stoffe ähnlich reagiren, ist die durch Erwärmen mit starker Salpetersäure hervorgebrachte intensiv gelbe Färbung, ferner die durch Jod bewirkte braune Färbung, auch der beim Erhitzen auftretende Geruch nach angesengten Haaren oder Federn, besonders aber das nach dem Urheber benannte Millon'sche Reagens zu erwähnen, welches man erhält durch Lösen von 1 Theil Quecksilber in 1 Theil concentrirter Salpetersäure und Verdünnen mit dem doppelten Volum Wasser; mit einer Proteïnsubstanz erwärmt, bewirkt es eine intensiv rothe Färbung der Lösung. Eine ähnliche, später ins Violette übergehende Färbung zeigt sich, wenn Proteïnstoffe mit starker Schwefelsäure in Berührung sind und dann Zuckerlösung hinzukommt. Letzteres Verhalten bieten auch Galle und fette Oele dar; auf erstere angewandt, ist es die sogenannte Pettenkofer'sche Gallenprobe.

An elementaren Bestandtheilen enthalten die eiweißartigen Stoffe außer Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff noch kleine Mengen Schwefel; die kleinen bei der Analyse gefundenen Mengen von Phosphor scheinen nicht der organischen Substanz als solcher anzugehören, sondern der Phosphor scheint in der Form von Phosphorsäure in den betreffenden Eiweißstoffen vorhanden zu sein. Wie wenig die verschiedenen Repräsentanten dieser Abtheilung in dem procentischen Verhältniß der einzelnen Hauptelemente von einander abweichen, ergiebt sich aus nachstehender Zusammenstellung der zuverlässigsten, darüber bekannt gewordenen Analysen.

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff	Schwefel	Phosphor
Eiweiß aus:						
Weizen . . .	53,12	7,18	20,55	17,60	1,55	
Gerste . . .	52,86	7,23	22,98	15,75	1,18	
Lupinen . .	52,63	7,46	21,91	17,24	0,76	
Erbsen . . .	52,94	7,13	21,75	17,14	1,04	
Saubohnen .	54,33	7,19	21,22	16,37	0,89	
Kartoffeln . .	53,1	7,2	23,13	15,6	0,97	
Roggen . .	54,74	7,77	21,64+S	15,92	—	
Blut . . .	53,0	7,1	22,9	15,6	1,1	0,3
Fleischflüssigkeit	58,2	7,0	22,5	15,7	1,6	
Eiern . . .	53,4	7,0	22,1	15,5	1,6	0,4
Eigelb . . .	52,3	7,2	23,2	15,1	1,2	1,0
Pflanzenleim .	53,8	7,0	22,8	15,5	0,9—1,0	
Pflanzenfibrin .	53,6	7,2	22,5	15,6	1,1	
Blutfibrin . .	52,5	6,9	23,0	15,5—17,6	1,1—1,3	
Fleischfibrin . .	54,0	7,0	22,0	15,5—16,2	1,1—1,5	
Käsestoff . . .	53,7	7,1	22,6	15,6	0,9—1,0	
Legumin . . .	50,7	6,6	23,8	15,7—18,7	0,3—0,8	1,0—2,0
Avenin . . .	52,5	6,9	23,5	16,6	0,56—1,11	0,81—1,0

Noch größere Uebereinstimmung in der Zusammensetzung, daneben auch in dem sonstigen chemischen Verhalten und den physikalischen Eigenschaften, bieten die aus den verschiedenartigsten eiweißartigen Stoffen hergeleiteten Zersetzungsprodukte, welche man erhält, wenn man die ursprüngliche Verbindung in verdünnter ($^1/_2$- bis 2procentiger) Kalilauge löst, die Lösung einige Stunden bei 50—60° digerirt und darauf durch Essigsäure neutralisirt. Der so gefällte, darauf durch Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Aether gereinigte Stoff war schon im Jahre 1837 Gegenstand einer sehr ausführlichen Untersuchung des holländischen Chemikers Mulder, welcher ihn als die allen eiweißartigen Verbindungen zu Grunde liegende und gemeinschaftliche Elementargruppe ansah; er gab ihm, als dem ersten und wichtigsten Materiale für die Verrichtungen der thierischen Processe, den Namen Proteïn (von πρωτευω, ich nehme den ersten Rang ein). Die von Mulder über die Natur dieses Proteïns und seiner Beziehungen zu den eiweißartigen Stoffen aufgestellten Ansichten fanden zuerst bei den übrigen Chemikern ungetheilten Beifall. Indem man nicht nur die Existenz des Proteïns anerkannte, sondern auch zugleich der Ansicht Mulder's beitrat, daß jene Stoffe Verbindungen von Proteïn mit verschiedenen Mengen von Schwefel und Phosphor, auch wohl phosphorsauren Salzen seien, erschien der Name Proteïnverbindungen für die eiweißartigen Substanzen als richtig bezeichnend. Diese Bezeichnung ist auch noch beibehalten worden, nachdem gegen die Mulder'sche Auffassung von der Natur des Proteïns, ja selbst gegen die Existenz des letzteren, durch Liebig und einige seiner Schüler gewichtige

Bedenken geltend gemacht waren. Man braucht nur den Begriff Proteïnverbindungen anders zu definiren, um jedes Bedenken gegen die Beibehaltung einer Bezeichnung, welche nun einmal in die Wissenschaft eingeführt ist und an die großen Verdienste ihres Urhebers erinnert, so lange abzulehnen, bis wir über die eigentliche Natur der so unter einem einfachen Ausdruck zusammengefaßten und ihrer physiologischen Bedeutung nach jedenfalls in erster Linie stehenden organischen Stoffe genauer unterrichtet sein werden.

Bei der großen Schwierigkeit, die Eiweißstoffe in wirklich reiner Form zu erhalten, ist die Abweichung in der durch die Analyse gefundenen Zusammensetzung leicht erklärlich; ebenso müssen natürlich auch die auf Grundlage der Analysen aufgestellten Formeln verschieden sein. Wenn sich nun so noch nicht einmal eine Formel für die empirische Zusammensetzung aufstellen läßt, so ist es noch viel weniger möglich, durch eine Formel die Constitution der Proteïnstoffe auszudrücken. Das hohe Molekulargewicht sowie die Zersetzungsprodukte scheinen darauf hinzudeuten, daß wir es hier nicht mit einfachen Verbindungen sondern mit Gemengen mehrerer zu thun haben; wahrscheinlich sind stickstofffreie Verbindungen mit stickhoffhaltigen gemengt, wenigstens scheint dies aus der Natur der Zersetzungsprodukte hervorzugehen. Sogar der Schwefel scheint in verschiedener Verbindungsform vorhanden zu sein. Wirken nämlich in der Wärme wässerige Alkalien auf Eiweißstoffe ein, so wird ein Theil des Schwefels an das Alkalimetall gebunden, während ein anderer Theil desselben in der Verbindung bleibt. So fand Fleitmann in dem Bluteiweiß 1,3 Procent Schwefel, hiervon zeigten sich nach der Behandlung mit Kalilauge als an diese abgetreten 1,0; von 1,2 Schwefel im Fibrin gingen 0,5 an das Kali, von 0,9 Theilen im Caseïn dagegen nur 0,07. Auch schon im äußeren Verhalten bietet das aus der alkalischen Lösung durch Essigsäure gefällte Proteïn Verschiedenheiten dar, je nachdem es aus der einen oder der anderen Proteïnsubstanz dargestellt ist: Eiweiß und Fibrin geben einen käsig-flockigen Niederschlag, die aus Caseïn dagegen gefällte Masse ist im feuchten Zustande klebrig zusammenbackend. Nach dem Trocknen bei 100° erscheinen diese Niederschläge gelblich weiß gefärbt, hornartig durchscheinend und spröde. Aehnlich dem Schwefel scheint auch der Stickstoff in zweifacher Form gebunden zu sein, denn beim Kochen von Proteïnstoffen mit Barythydrat wird nur ein Theil des in der Verbindung vorhandenen Stickstoffs in Ammoniak übergeführt.

§. 268. Ueber die Zersetzungsprodukte, welche sich unter verschiedenen Einflüssen aus Proteïnverbindungen bilden, mag noch Folgendes bemerkt werden. Kocht man Proteïnsubstanzen mit concentrirter Kalilauge, so lange sich noch Ammoniak entwickelt, so geben Säuren nachher keinen Niederschlag mehr mit der Flüssigkeit; es findet sich in dieser ein Gemisch verschiedener Stoffe gelöst, darunter Leucin, Ameisensäure ꝛc. Noch weiter eingreifend ist die durch Schmelzen der Proteïnsubstanzen mit Kalihydrat bewirkte Zersetzung: unter Aufschäumen entwickelt sich reichlich Ammoniak, später Wasserstoffgas und ein flüchtiger, nach Fäces

riechender Körper, wobei die zuerst dunkelbraun gefärbte Masse eine gelbe Farbe annimmt. Unterbricht man dann die Erhitzung, so enthält der Rückstand an näher untersuchten Gemengtheilen Leucin, Tyrosin, mehrere flüchtige Fettsäuren, Benzoësäure, zuweilen auch Asparaginsäure und Glutaminsäure. Beim Kochen mit Schwefelsäure entstehen dieselben Produkte. Salpetersäure erzeugt neben Oxalsäure und Zuckersäure die gelbe, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche, in Alkalien und alkalischen Erden mit rothbrauner Farbe lösliche Xanthoproteïnsäure; Königswasser erzeugt Fumarsäure, Oxalsäure und Chlorazol. Werden Proteïnstoffe mit Brom und Wasser unter Druck behandelt, so entstehen, außer Bromanil, Bromoform, Bromessigsäure und anderen Bromderivaten, Capronsäure, Oxalsäure, Asparaginsäure, Melaminsäure, Leucinimid, Ammoniak ꝛc.

Von den durch oxydirende Einwirkungen verursachten Zersetzungen der Proteïnstoffe sind besonders diejenigen untersucht, wobei Schwefelsäure und Braunstein als oxydirendes Agens dienen. Die bei der Destillation jener Gemische übergehenden Produkte sind hauptsächlich flüchtige Fettsäuren, von der Ameisensäure aufwärts bis zur Capronsäure, und die diesen Säuren zugehörigen Aldehyde, außerdem Bittermandelöl und Benzoësäure. Das relative Verhältniß dieser Produkte, welche wahrscheinlich erst aus einer secundären Zersetzung des zuerst gebildeten Leucins, Tyrosins und Glykokolls hervorgehen, ist je nach den einzelnen Proteïnsubstanzen ein verschiedenes; so liefert z. B. Caseïn das meiste Bittermandelöl, Fibrin dagegen die meiste Buttersäure und deren Aldehyd. — Ueber die durch directe Uebertragung freien Sauerstoffs entstehenden Produkte wissen wir erst sehr wenig, ebenso über die Art der Umsetzung jener Stoffe, wenn sie im Thierkörper dem allgemeinen Oxydationsprocesse unterliegen, dessen letzte Produkte in den Excreten als Harnstoff, Harnsäure ꝛc. enthalten sind.

§. 269. Die Selbstentmischung der Proteïnstoffe. Mit Wasser in Berührung zeigen sich die Proteïnsubstanzen in hohem Grade zur Zersetzung geneigt, wenn sie nicht vorher durch Hitze oder durch Alkohol, Kreosot, Sublimat und viele Metallsalze in denjenigen, so zu sagen ertödteten Zustand versetzt waren, welchen man als die coagulirte Modification bezeichnet. Dieser Begriff ist nicht sowohl auf das bloße Unlöslichwerden eines löslichen eiweißartigen Stoffes, sondern auch auf Fibrin, Globulin ꝛc. anzuwenden; denn auch diese unlöslichen Proteïnstoffe erleiden durch Kochen mit Wasser, ebenso durch Alkohol, Kreosot ꝛc. darin eine wesentliche Veränderung, daß sie der Fäulniß widerstehen, bis ein wenn auch noch so geringes Minimum eines uncoagulirten Stoffes dieser Art (im atmosphärischen Staube enthaltene Partikelchen pflanzlicher oder thierischer Theile) mit ihnen in Berührung kommt, und durch seine eigene Selbstentmischung ihnen wieder den ersten Anstoß zu einer gleichen Zersetzung giebt. Dies ist der einzig zulässige Erklärungsgrund für die Art der Conservirung von Milch, Fleischspeisen, Gemüse ꝛc. durch Einlöthen in Blechkapseln, welche nachher hinreichend lange der Siedehitze ausgesetzt werden. Verdampft man eine Eiweiß-

lösung bei einer nicht über 60° steigenden Temperatur, trocknet man überhaupt uncoagulirte Proteïnstoffe unterhalb dieser Temperatur vollständig ein, so können sie dann bis über 100° erhitzt werden, ohne in den coagulirten Zustand überzugehen. Selbst Infusorien, welche diese Behandlung erfahren hatten, lebten bei nachheriger Anfeuchtung mit Wasser wieder auf. Ebenso wie bei uncoagulirten Proteïnstoffen das Hinzutreten von Sauerstoff nicht nöthig ist, um den ersten Anstoß zur Zersetzung zu geben, sondern nur auf die Art der Zersetzung, vielleicht auch die Beschleunigung derselben bedingend wirkt, so können mit denselben Stoffen, nachdem sie durch Erhitzen in Berührung mit Wasser in den coagulirten Zustand versetzt sind, beliebige Mengen von Sauerstoff in Berührung kommen, selbst bei den für die Selbstentmischung günstigsten Wärmegraden und sonstigen unter den gewöhnlichen Umständen fördernden Bedingungen, sie werden doch völlig unthätig bleiben, sofern die Luft ausgeglüht oder durch Schwefelsäure hindurchgegangen ist, oder die in ihr suspendirten Stäubchen auch nur durch rein mechanische Mittel aus ihr zurückbehalten sind.

Indem der Zersetzungsproceß von Proteïnsubstanzen auf die Moleküle der mit ihnen in Berührung befindlichen, zur freiwilligen Zersetzung an und für sich nicht geeigneten organischen Stoffe erschütternd wirkt, reißt er diese in den Zustand der Bewegung, welche eine Umsetzung zu neuen Verbindungen bewirkt, mit hinein. In solchem Sinne wirkend, heißen sie *Fermente*, und der Zersetzungsproceß selbst *Fermentation*. Dieselbe bietet, je nach der Beschaffenheit der zusammenwirkenden Stoffe und nach äußeren Bedingungen eine große Mannigfaltigkeit von Erscheinungen und Produkten dar. Die Milchsäure, die Buttersäure und besonders der alkoholische Gährungsproceß haben uns bereits Veranlassung gegeben, das Einzelne solcher Processe näher zu beobachten. Das Verständniß derselben wird wesentlich erschwert, wenigstens über das Gebiet der rein chemischen Forschung hinaus verlegt, wenn, wie es bei der alkoholischen Gährung der Fall ist, lebende Organismen als Erreger und Träger der fermentirenden Action dienen.

Auch im Magen und Darmkanal der Thiere erleiden die Proteïnsubstanzen der Nahrung eine dem Zwecke der Verdauung entsprechende und sowohl durch die Absonderungssäfte und Schleimhautwandungen dieser Organe, wie durch die Temperaturverhältnisse des Organismus normirte Veränderung. Die bei der Verdauung aus den Proteïnstoffen gebildeten löslichen Umwandlungsprodukte nennt man *Peptone*; sie unterscheiden sich von den Proteïnkörpern u. a. dadurch, daß sie von Säuren, Blutlaugensalz, den meisten Metallsalzen nicht, durch Alkohol nur bei großem Ueberschuß desselben gefällt werden. Sie reagiren schwach sauer, lenken den polarisirten Lichtstrahl nach links (sowie alle Proteïnstoffe), coaguliren in der Wärme nicht, und geben mit dem Millon'schen Reagens keine Reaction. Von den Peptonen unterscheidet man *Parapepton* und *Metapepton*. Das *Parapepton* oder *Syntonin* bildet sich aus allen Proteïnstoffen durch Einwirkung von Salzsäure, und ist wahrscheinlich das erste Umwandlungsprodukt derselben durch Einwirkung

riechender Körper, wobei die zuerst dunkelbraun gefärbte Masse eine gelbe Farbe annimmt. Unterbricht man dann die Erhitzung, so enthält der Rückstand an näher untersuchten Gemengtheilen Leucin, Tyrosin, mehrere flüchtige Fettsäuren, Benzoësäure, zuweilen auch Asparaginsäure und Glutaminsäure. Beim Kochen mit Schwefelsäure entstehen dieselben Produkte. Salpetersäure erzeugt neben Oxalsäure und Zuckersäure die gelbe, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche, in Alkalien und alkalischen Erden mit rothbrauner Farbe lösliche Xanthoproteïnsäure; Königswasser erzeugt Fumarsäure, Oxalsäure und Chlorazol. Werden Proteïnstoffe mit Brom und Wasser unter Druck behandelt, so entstehen, außer Bromanil, Bromoform, Bromessigsäure und anderen Bromderivaten, Capronsäure, Oxalsäure, Asparaginsäure, Melaminsäure, Leucinimid, Ammoniak ꝛc.

Von den durch oxydirende Einwirkungen verursachten Zersetzungen der Proteïnstoffe sind besonders diejenigen untersucht, wobei Schwefelsäure und Braunstein als oxydirendes Agens dienen. Die bei der Destillation jener Gemische übergehenden Produkte sind hauptsächlich flüchtige Fettsäuren, von der Ameisensäure aufwärts bis zur Capronsäure, und die diesen Säuren zugehörigen Aldehyde, außerdem Bittermandelöl und Benzoësäure. Das relative Verhältniß dieser Produkte, welche wahrscheinlich erst aus einer secundären Zersetzung des zuerst gebildeten Leucins, Tyrosins und Glykokolls hervorgehen, ist je nach den einzelnen Proteïnsubstanzen ein verschiedenes; so liefert z. B. Caseïn das meiste Bittermandelöl, Fibrin dagegen die meiste Buttersäure und deren Aldehyd. — Ueber die durch directe Uebertragung freien Sauerstoffs entstehenden Produkte wissen wir erst sehr wenig, ebenso über die Art der Umsetzung jener Stoffe, wenn sie im Thierkörper dem allgemeinen Oxydationsprocesse unterliegen, dessen letzte Produkte in den Excreten als Harnstoff, Harnsäure ꝛc. enthalten sind.

§. 269. Die Selbstentmischung der Proteïnstoffe. Mit Wasser in Berührung zeigen sich die Proteïnsubstanzen in hohem Grade zur Zersetzung geneigt, wenn sie nicht vorher durch Hitze oder durch Alkohol, Kreosot, Sublimat und viele Metallsalze in denjenigen, so zu sagen ertödteten Zustand versetzt waren, welchen man als die coagulirte Modification bezeichnet. Dieser Begriff ist nicht sowohl auf das bloße Unlöslichwerden eines löslichen eiweißartigen Stoffes, sondern auch auf Fibrin, Globulin ꝛc. anzuwenden; denn auch diese unlöslichen Proteïnstoffe erleiden durch Kochen mit Wasser, ebenso durch Alkohol, Kreosot ꝛc. darin eine wesentliche Veränderung, daß sie der Fäulniß widerstehen, bis ein wenn auch noch so geringes Minimum eines uncoagulirten Stoffes dieser Art (im atmosphärischen Staube enthaltene Partikelchen pflanzlicher oder thierischer Theile) mit ihnen in Berührung kommt, und durch seine eigene Selbstentmischung ihnen wieder den ersten Anstoß zu einer gleichen Zersetzung giebt. Dies ist der einzig zulässige Erklärungsgrund für die Art der Conservirung von Milch, Fleischspeisen, Gemüse ꝛc. durch Einlöthen in Blechkapseln, welche nachher hinreichend lange der Siedehitze ausgesetzt werden. Verdampft man eine Eiweiß-

lösung bei einer nicht über 60° steigenden Temperatur, trocknet man überhaupt uncoagulirte Proteïnstoffe unterhalb dieser Temperatur vollständig ein, so können sie dann bis über 100° erhitzt werden, ohne in den coagulirten Zustand überzugehen. Selbst Infusorien, welche diese Behandlnng erfahren hatten, lebten bei nachheriger Anfeuchtung mit Wasser wieder auf. Ebenso wie bei uncoagulirten Proteïnstoffen das Hinzutreten von Sauerstoff nicht nöthig ist, um den ersten Anstoß zur Zersetzung zu geben, sondern nur auf die Art der Zersetzung, vielleicht auch die Beschleunigung derselben bedingend wirkt, so können mit denselben Stoffen, nachdem sie durch Erhitzen in Berührung mit Wasser in den coagulirten Zustand versetzt sind, beliebige Mengen von Sauerstoff in Berührung kommen, selbst bei den für die Selbstentmischung günstigsten Wärmegraden und sonstigen unter den gewöhnlichen Umständen fördernden Bedingungen, sie werden doch völlig unthätig bleiben, sofern die Luft ausgeglüht oder durch Schwefelsäure hindurchgegangen ist, oder die in ihr suspendirten Stäubchen auch nur durch rein mechanische Mittel aus ihr zurückbehalten sind.

Indem der Zersetzungsproceß von Proteïnsubstanzen auf die Moleküle der mit ihnen in Berührung befindlichen, zur freiwilligen Zersetzung an und für sich nicht geeigneten organischen Stoffe erschütternd wirkt, reißt er diese in den Zustand der Bewegung, welche eine Umsetzung zu neuen Verbindungen bewirkt, mit hinein. In solchem Sinne wirkend, heißen sie *Fermente*, und der Zersetzungsproceß selbst *Fermentation*. Dieselbe bietet, je nach der Beschaffenheit der zusammenwirkenden Stoffe und nach äußeren Bedingungen eine große Mannigfaltigkeit von Erscheinungen und Produkten dar. Die Milchsäure, die Buttersäure und besonders der alkoholische Gährungsproceß haben uns bereits Veranlassung gegeben, das Einzelne solcher Processe näher zu beobachten. Das Verständniß derselben wird wesentlich erschwert, wenigstens über das Gebiet der rein chemischen Forschung hinaus verlegt, wenn, wie es bei der alkoholischen Gährung der Fall ist, lebende Organismen als Erreger und Träger der fermentirenden Action dienen.

Auch im Magen und Darmkanal der Thiere erleiden die Proteïnsubstanzen der Nahrung eine dem Zwecke der Verdauung entsprechende und sowohl durch die Absonderungssäfte und Schleimhautwandungen dieser Organe, wie durch die Temperaturverhältnisse des Organismus normirte Veränderung. Die bei der Verdauung aus den Proteïnstoffen gebildeten löslichen Umwandlungsprodukte nennt man *Peptone*; sie unterscheiden sich von den Proteïnkörpern u. a. dadurch, daß sie von Säuren, Blutlaugensalz, den meisten Metallsalzen nicht, durch Alkohol nur bei großem Ueberschuß desselben gefällt werden. Sie reagiren schwach sauer, lenken den polarisirten Lichtstrahl nach links (sowie alle Proteïnstoffe), coaguliren in der Wärme nicht, und geben mit dem Millon'schen Reagens keine Reaction. Von den Peptonen unterscheidet man *Parapepton* und *Metapepton*. Das *Parapepton* oder *Syntonin* bildet sich aus allen Proteïnstoffen durch Einwirkung von Salzsäure, und ist wahrscheinlich das erste Umwandlungsprodukt derselben durch Einwirkung

der Magenflüssigkeit. Man erhält es durch Auflösen von coagulirtem Eiweiß in rauchender Salzsäure und Fällen mit wenig kohlensaurem Natrium. Es ist ein gallertartiger flockiger Niederschlag, unlöslich in Wasser und Kochsalzlösung; mit Säuren, Alkalien und alkalischen Erden bildet es leicht lösliche Verbindungen, aus denen es durch die meisten Metallsalze, aber nicht durch Alkohol gefällt wird. Die Metapeptone entstehen hauptsächlich bei der Verdauung des Caseïns; sie sind in Wasser schwerer löslich als die Peptone, und werden aus dieser Lösung durch Säuren gefällt; überschüssige verdünnte Säure löst sie wieder. Zu bemerken ist noch, daß Ozon die meisten Proteïnstoffe in den Peptonen sehr ähnliche Körper verwandelt. Die weiteren Verwandlungen der durch die Verdauungsflüssigkeit hervorgebrachten Peptone, nachdem sie in die Blutcirculation des Organismus übergeführt sind, ebenso wie die Bildung und Rückbildung der Organbestandtheile des thierischen Körpers, sind uns noch fast ganz unbekannt. Nur so viel können wir mit einiger Bestimmtheit behaupten, daß das Endprodukt dieser Zersetzungen der Harnstoff ist.

Die bei der Fäulniß, d. i. der unter Entwickelung stinkender Gase weiter fortschreitenden Selbstentmischung der Proteïnverbindungen auftretenden Produkte sind in der Hauptsache dieselben, welche auch bei der Behandlung jener Stoffe mit Säuren oder Alkalien entstehen, nämlich flüchtige Fettsäuren, Ammoniak, Leucin, Tyrosin, nicht flüchtige Säuren, ein nach Fäces riechender flüchtiger krystallinischer Stoff, Schwefelammonium (von letzterem namentlich herrührend der Geruch faulender Eier) ꝛc. Daß ein ähnliches Gemisch von Zersetzungsprodukten neben mehr oder weniger noch unzersetztem Caseïn und den übrigen Milchbestandtheilen in altem Käse vorhanden sei, liegt nahe.

Thierische Stoffe, welche an und für sich zu schwer verweslich sind, um sie direct als Düngungsmittel mit Aussicht auf sicheren und raschen Erfolg verwenden zu können, z. B. Lederabfälle, Haare, wollene Lumpen, Hufe ꝛc. lassen sich für Düngungszwecke am besten nach dem von Runge vorgeschlagenen Verfahren nutzbar machen, daß man sie durch alkalische Laugen auflöst und diese Auflösung durch Säuregemische neutralisirt, welche zur Aufschließung von Knochenerde gedient haben, also phosphorsaures Calcium gelöst enthalten. Als wohlfeilste alkalische Lauge dient nach Runge ein wässeriges Gemisch von Kalk und schwefelsaurem Natrium. Bei den damit angestellten Versuchen genügte einstündiges Kochen von 8 Pfd. Wolle mit 3 Pfd. Kalk, 96 Pfd. Wasser und 1 Pfd. schwefelsaurem Natrium, um die Wolle aufzulösen. Daß das schwefelsaure Natrium hierbei sich so wirksam erweist, obschon es für sich allein durch Kalk auf nassem Wege nicht zerlegt, also Natron frei gemacht wird, und eine verhältnißmäßig so geringe Menge desselben ausreicht, erklärt Runge durch die Annahme: der Kalk entziehe dem Natron die Schwefelsäure, weil das Natron die thierische Substanz vorfindet, womit es sich verbindet; diese Verbindung werde aber durch den großen Ueberschuß von Kalk wieder zerlegt, so daß die Wollsubstanz an den Kalk geht und das freigemachte Natron wieder auf neue Wolle auflösend wirken könne, und

so fort. Die Neutralisation jenes alkalischen Gemisches soll durch 8 Pfd. gebrannte Knochen, welche mit 7 Pfd. Schwefelsäure und 70 Pfd. Wasser bei 12- bis 16stündigem Erwärmen aufgeschlossen sind, bewerkstelligt werden. Nach dem Zusammenmischen bekommt man die Bestandtheile der Knochen und der Wolle in breiartiger Vereinigung, und die davon abfließende Mutterlauge, welche neugebildetes schwefelsaures Natrium enthält, kann statt einer neuen Portion des letzteren oder mit nur $^1/_3$ der ursprünglichen Menge desselben ergänzt, von Neuem gebraucht werden.

Beschreibung der einzelnen Proteïnstoffe.

1. Albumin oder Eiweiß.

§. 270. Die in Wasser löslichen Proteïnverbindungen, welche durch bloßes Erhitzen der wässerigen Lösung gerinnen, werden unter dem gemeinschaftlichen Namen Eiweiß zusammengefaßt. Mehr nach der Art des Vorkommens, als nach scharf bezeichnenden physikalisch-chemischen Charakteren, unterscheidet man als drei besondere Arten von Eiweiß: dasjenige der Eier, des Blutserums und das pflanzliche. In ihren Eigenschaften stimmen sie sehr mit einander überein, sodaß eine sichere Unterscheidung kaum durchführbar ist; wenigstens bietet das Eiweiß der Eier verschiedener Vögel Unterschiede dar, welche nicht geringer sind, als wir sie etwa an demjenigen des Blutserums gegen das pflanzliche erkennen, und letzteres scheint auch wiederum in mannigfaltigen Abänderungen zu existiren. Die Unterschiede in dem Temperaturgrade, wobei verschiedene Eiweißarten gerinnen, und die Art des Gerinnens, können ebenso gut von besonderen Modificationen der eigentlichen organischen Substanz, wie von dem Concentrationsgrade der Lösung und von beigemengten oder mit dem Eiweiß verbundenen Stoffen abhängig sein. Die Lösung des Eieralbumins wird bei 60° trübe und coagulirt bei 75°, die mit Wasser stark verdünnte aber erst bei höherer Temperatur; das Blutserum hat die Gerinnungstemperatur von 72°; dieselbe wird aber durch Beimischung von Alkalisalzen erniedrigt, durch Verdünnung mit Wasser, desgleichen durch freie Alkalien oder organische Säuren erhöht, so daß z. B. bei sehr verdünnten Eiweißlösungen eine Gerinnung erst nach starkem Aufkochen sichtbar wird. Sind letztere Stoffe in solchem Ueberschuß vorhanden, daß beim Aufkochen gar keine Coagulation erfolgt, so bildet sich beim Verdampfen der alkalischen oder sauren Lösung eine farblose Haut coagulirten Albumins. Aus neutralen oder schwach sauren Lösungen scheidet sich das Eiweiß beim Gerinnen flockig und leicht filtrirbar, aus schwach alkalischen Lösungen mehr gallertartig oder milchig ab. Letztere Lösungen reagiren nach dem Gerinnen des Eiweißes stärker alkalisch als zuvor, was sich auf folgende Weise erklärt: die Eiweißstoffe verbinden sich mit den Alkalien zu Albuminaten, in Wasser löslichen

Verbindungen, deren Lösung durch Kochen so zersetzt wird, daß eine alkaliärmere Verbindung durch Coagulation abgeschieden wird, während eine alkalireichere gelöst bleibt. Dies mag auch die Ursache des Schwefelwasserstoffgeruches sein, welchen namentlich gekochtes Eieralbumin entwickelt, da das Alkali, was vielleicht theilweise dabei frei wird, sogleich die Bildung von Schwefelnatrium bewirkt. Setzt man zu einer Eieralbuminlösung unter Umrühren nach und nach vorsichtig Alkohol, so lange noch ein flockiger Niederschlag entsteht, so zeigt sich dieser in reinem Wasser löslich, verhält sich also wie uncoagulirtes Eiweiß. Die Ueberführung in den coagulirten Zustand wird erst durch überschüssig zugesetzten Alkohol bewirkt. Von den sonstigen Fällungsmitteln, welche zugleich die Ueberführung des Eiweißes in den coagulirten Zustand bewirken, sind noch zu nennen: Kreosot, Anilin, die starken Mineralsäuren (mit Ausnahme der gewöhnlichen Phosphorsäure), Gerbsäuren und fast alle Salze der schweren Metalle. Die durch Metallsalze hervorgebrachten Niederschläge bestehen entweder aus der Verbindung eines basischen Salzes mit Eiweiß, oder sind Gemenge einer Verbindung des Eiweißes mit resp. der Säure und der Basis des Salzes. Auch die durch Mineralsäuren entstandenen Fällungen sind kein reines Eiweiß, sondern enthalten je nach der Concentration der Lösung und nach der Menge der zugesetzten Säure von letzterer mehr oder weniger gebunden. Ein Unterschied zwischen dem Eiweiß der Eier und dem des Blutserums liegt auch darin, daß das erstere durch Aether coagulirt wird, das andere nicht. — Zu den bemerkenswerthesten physikalischen Eigenschaften des Eiweißes gehört außer der bereits oben erwähnten die je nach dem Grade der Concentration und beim Eiweiß besonders hervortretende schleimige Beschaffenheit der wässerigen Lösung; ferner das Verhalten zum polarisirten Lichte: die Lösungen aller Eiweißstoffe lenken die Polarisationsebene nach links; das Eieralbumin unterscheidet sich auch darin vom Serumalbumin, daß es weniger stark polarisirt als dieses.

Reines Eiweiß darzustellen, ist bis jetzt wohl überhaupt noch nicht gelungen, denn allenthalben, wo es in dem Pflanzen- und Thierkörper vorkommt, sind ihm Salze und andere Stoffe beigemischt, von denen es durch Fällungs- und Lösungsmittel nicht vollständig befreit werden kann, ohne daß es eine gewisse Veränderung erleidet. Solche Veränderung findet auch beim Coaguliren durch Erhitzen statt und kann beim uncoagulirten Eiweiß schon eintreten, wenn man die dasselbe gelöst enthaltende thierische oder pflanzliche Flüssigkeit bei niederer Temperatur zur Trockne abdampft, indem die begleitenden Alkalien, Salze oder Säuren mit Zunahme der Concentration eine andere chemische Wirkung ausüben als in verdünnter Lösung. Eiereiweiß wird dargestellt, indem man das Weiße von Vogeleiern, mit etwas Wasser vermischt, tüchtig quirlt oder schlägt, zur Zerreißung der einfließenden Zellwände und die durch Filtriren von den ausgeschiedenen Flocken befreite klare Flüssigkeit in einem warmen Luftstrome trocknet und den trocknen Rückstand zur Entfernung des beigemengten Fettes mit Alkohol und Aether behandelt. So dargestellt ist es eine gelbliche, durchscheinende, zerreibliche Masse von 1,314 spec. Gew.

Von den beigemengten Salzen kann die Lösung größtentheils durch Dialyse befreit werden, da die Eiweißstoffe nicht die Fähigkeit haben, durch thierische oder pflanzliche Haut zu diffundiren. Ein von Aschenbestandtheilen freies, aber etwas Essigsäure enthaltendes Eiweiß erhält man auch durch Zusatz von Bleiessig zu einer filtrirten Eiweißlösung, Zersetzung des im Wasser vertheilten und zuvor ausgewaschenen Niederschlages mittelst Kohlensäure; die Spuren von Bleioxyd, welche das im Wasser sich auflösende Eiweiß enthält, werden durch Schwefelwasserstoff entfernt und das fein suspendirt bleibende Schwefelblei durch vorsichtiges Erwärmen der Flüssigkeit auf 60° niedergeschlagen, indem die bei eben beginnender Gerinnung des Eiweißes sich abscheidenden Flocken es einschließen. Die filtrirte klare Lösung hinterläßt beim Verdunsten unter 50° lösliches, aber noch schwach sauer reagirendes Eiweiß. — Das Bluteiweiß (Serumalbumin) erhält man in ähnlicher Weise aus dem Blutserum, indem man dasselbe mit 20 Theilen Wasser verdünnt, durch vorsichtigen Zusatz von Essigsäure oder Einleiten von Kohlensäure die das Albumin begleitenden Proteïnstoffe ausfällt, filtrirt, die Lösung vorsichtig verdunstet und auf die angegebene Weise von den Salzen befreit.

§. 271. Das Vorkommen von Eiweiß in den Pflanzen ist so allgemein, daß man nach allen bisherigen Erfahrungen annehmen kann, es existire überhaupt kein Pflanzensaft, der nicht wenigstens etwas Eiweiß gelöst enthalte und ebenso kommt es in fester Form in allen trockenen Pflanzentheilen, besonders den Samen und anderen Reservestoffbehältern, wenn auch nur in geringer Menge, vor. An der Gerinnung beim Aufkochen von Pflanzensäften oder wässerigen Auszügen kann man seine Gegenwart leicht erkennen; zuweilen scheidet es sich aber erst auf Zusatz von etwas Essigsäure aus seiner Lösung ab. Seine physiologische Bedeutung für die Pflanze geht einmal daraus hervor, daß es überhaupt eine Proteïnsubstanz, also einer von den Erregern der vital-chemischen Processe ist, und dann aus seiner Löslichkeit, wodurch es an der Bewegung der pflanzlichen Säftemasse Theil nimmt und in directer Wechselwirkung mit allen Bestandtheilen des Inhaltes der Zellen steht. Seine Mitwirkung an den für die Lebensvorgänge bedeutungsvollen physikalischen Verhältnissen des Zellenlebens (Endosmose, emulsive Beschaffenheit öliger Stoffe ꝛc.) vermögen wir noch nicht zu ermessen. Bei der technischen und ökonomischen Verwendung von Pflanzen haben wir oft Veranlassung, uns des in ihnen enthaltenen Eiweißes zu erinnern, wenn z. B. Heu verregnet, werden wir an den durch Auslaugung herbeigeführten Verlust jenes für die Veranschlagung des Futterwerthes so wichtigen Stoffes denken, und um so mehr veranlaßt werden, auf Verminderung dieses Verlustes Bedacht zu nehmen. Bei der Verarbeitung von Kartoffeln auf Stärke, der Runkelrüben auf Zucker, ist das Eiweiß in dem Safte dieser Pflanzen gleichfalls ein Gegenstand unserer Aufmerksamkeit. Selbst der Eiweißgehalt im Holze nimmt unsere Beachtung in Anspruch, wenn wir die passendste Zeit zum Fällen der Bäume als diejenige erkannt haben, wo das Holz am ärmsten von eiweißartigen

Substanzen ist, oder wenn wir Mittel anwenden, um diese Stoffe durch Auslaugung oder Coagulirung unschädlich zu machen.

Im thierischen Körper ist das Eiweiß ein Hauptbestandtheil aller derjenigen Säfte, welche dem ganzen Organismus und seinen einzelnen Theilen Stoffe zur Ernährung zuführen, also des Blutes, des Chylus, der Lymphe; ferner ist es in allen serösen Flüssigkeiten, im Zellgewebssafte, in der Fleischflüssigkeit, im Ei ꝛc. und in allen krankhaften Ausschwitzungen aus den Blutgefäßen (also auch in den Sekreten und Exkreten, bei Entzündungszuständen der secernirenden Flächen) enthalten. Der Gehalt des Blutserums beim Menschen an Eiweiß beträgt 7,8 bis 9,8 Procent, entsprechend gegen 85 Procent von den festen Bestandtheilen des Serums; auf das ganze Blut bezogen, ist der Eiweißgehalt desselben beim Menschen 6,3 bis 7,4 Procent, bei den meisten warmblütigen Thieren etwas geringer, nämlich höchstens 6,7 Procent. Der Chylus enthält 3 bis 6, die Lymphe ungefähr 0,5, das Weiße des Hühnereies 12 bis 13,8 Procent Eiweiß.

Neben dem Albumin finden sich im Blute besonders noch zwei proteïnartige Körper, die hier Erwähnung verdienen. Aus der Ader gelassenes Blut gerinnt sehr bald und trennt sich in eine gelbliche, das Albumin aufgelöst haltende Flüssigkeit, und eine zähe Masse, Blutkuchen genannt. Dieser Blutkuchen besteht der Hauptsache nach aus Fibrin, welches den größten Theil der Blutkügelchen mechanisch eingeschlossen enthält. Wird frisches Blut geschlagen, so scheidet sich das Fibrin ohne Blutkügelchen in faserigen Massen ab. Im lebenden Blute ist das Fibrin nicht, sondern bildet sich erst außerhalb des Körpers durch Vereinigung von zwei proteïnartigen Stoffen, die als fibrinogene und fibrinoplastische Substanz bezeichnet werden. Beide sind in Wasser und concentrirter Kochsalzlösung unlöslich, löslich dagegen in verdünnter Kochsalzlösung und in sehr verdünnter Salzsäure. Das Fibrin ist trocken eine grauweiße, zäh-elastische Masse, die beim Trocknen hart und spröde wird, in Wasser, verdünnter Salzsäure und Kochsalzlösung unlöslich ist und in letzterer stark aufquillt. — Den beiden fibrinbildenden Substanzen sehr ähnlich ist das Globulin, der eiweißartige Stoff, welcher als concentrirte (36procentige) Lösung den Inhalt in den Zellen der Krystalllinse des Auges ausmacht. Charakteristisch für dasselbe ist, daß es aus der wässerigen Lösung durch Kohlensäuregas gefällt wird; der Niederschlag löst sich wieder, wenn man aus der Flüssigkeit, worin er suspendirt ist, die Kohlensäure durch atmosphärische Luft deplacirt. Die Auflösung zerrinnt bei 75° zu einer milchigen Flüssigkeit. — Hämoglobin oder Hämatokrystallin ist der durch Krystallisirbarkeit ausgezeichnete Stoff, aus welchem der Hauptsache nach die Blutkörperchen bestehen und der sich aus dem zähflüssigen Inhalte derselben abscheidet, nachdem Sauerstoff, Kohlensäure oder Licht darauf eingewirkt haben. Es ist besonders dadurch ausgezeichnet, daß es mit Sauerstoff, Kohlenoxyd und anderen Gasen krystallisirbare Verbindungen giebt, aus denen sich aber die Gase sehr leicht wieder abscheiden. Die Farbe des sauerstoffhaltigen Hämoglobins ist hochroth, die des sauerstoffarmen dunkler; darauf beruht der Unterschied des

arteriellen und venösen Blutes. Das Hämoglobin wirkt ozonübertragend, wegen welcher Eigenschaft es beim Respirationsprocesse eine sehr wichtige Rolle zu spielen scheint. Wird eine Lösung des Hämoglobins in concentrirter Essigsäure mit etwas Chlornatrium erwärmt, so scheiden sich sehr charakteristische Krystalle von salzsaurem Hämatin, sogenannte Häminkrystalle, ab, deren Hervorrufung als sicherstes Erkennungsmittel für Blut gilt, besonders bei gerichtlichen Untersuchungen. Im Spectrum erzeugt das sauerstoffhaltige Hämoglobin zwei sehr charakteristische Absorptionsstreifen, deren Entstehung ebenfalls zur Nachweisung von Blut oder Blutflecken benutzt werden kann.

2. Pflanzenfibrin und verwandte Stoffe.

§. 272. Schon 1745 entdeckte Beccari, Professor zu Bologna, im Weizen einen eigenthümlichen Stoff, welchen er bei der Abscheidung von Stärke aus Weizenmehl durch Kneten mit Wasser als unlöslichen, zähklebrigen Rückstand erhielt und Gluten vegetabile nannte. Die erste genauere Untersuchung über das Vorkommen dieses Stoffes in der Pflanze und seine Verschiedenheit von dem vegetabilischen Eiweiß wurde von Einhof ausgeführt: er fand, daß das Gluten des Weizenmehles, von ihm Kleber genannt, aus dem Mehl anderer Getreidearten durch bloßes Auskneten mit Wasser nicht abgeschieden werden könne und daß dies auf der Löslichkeit des in den anderen Getreidearten, auch in den Hülsenfrüchten, im reifen und unreifen Stroh enthaltenen, dem Weizenkleber ähnlichen, aber vom Eiweiß verschiedenen Stoffes beruhe. Taddei, ohne diese Versuche zu kennen, unterwarf 1820 den gleichfalls nur auf mechanischem Wege durch Auskneten von Weizenmehl mit Wasser dargestellten Weizenkleber einer weiteren Untersuchung, aus der sich ergab, daß der rohe Kleber aus einem in heißem Alkohol löslichen und einem darin unlöslichen Stoff besteht; von beiden wurden die besonderen Eigenschaften, namentlich ihr Verhalten zu Alkalien und Säuren noch weiter geprüft und der in Alkohol lösliche Stoff Gliadin (von γλια, Leim), der andere Zymom (von ζυμη, Sauerteig, weil Taddei ihn für das Agens der Brotgährung hielt) benannt. Berzelius bestätigte im Allgemeinen diese Angaben, hielt aber den im Alkohol unlöslichen Bestandtheil des rohen Klebers für identisch mit Pflanzeneiweiß. Da wir aber den Begriff Eiweiß nicht dahin erweitern dürfen, daß auch in Wasser unlösliche Proteïnstoffe mit dahin gerechnet werden, selbst wenn sie in ihrem Verhalten dem coagulirten Eiweiß sehr ähnlich sein sollten, so änderte später Liebig den Namen um in Pflanzenfibrin, um damit auszudrücken, daß der Stoff mit dem thierischen Faserstoff (Thierfibrin) identisch sei. Obschon nun diese Identität keineswegs vorhanden ist, die Aehnlichkeit vielmehr nur durch das gleichzeitige Vorhandensein von Pflanzenleim bedingt ist und die Uebereinstimmung in der elementaren Zusammensetzung den Stoff nur allgemein als einen Proteïnkörper erscheinen läßt, so kann doch vorläufig dieser Name beibehalten werden. Unter Kleber verstehen wir also das

Stoffgemisch von Proteïnverbindungen, welchem das Getreidemehl es verdankt, daß es, mit Wasser angerührt, sich anders als ein bloßes Gemenge von Stärke und löslichen Substanzen verhält, daß es vielmehr mit wenig Wasser einen plastischen Teig bildet, welcher sich zu Brod verarbeiten läßt und daß beim Hinzukommen von mehr Wasser ein klebriger Brei daraus wird. Für das Weizenmehl ist es charakteristisch, daß die Theilchen jenes Stoffgemisches geneigt sind, in feuchtem Zustande zusammenzubacken und denjenigen festen Zusammenhang anzunehmen, wodurch es möglich wird, die Stärke durch Wasser dazwischen herauszukneten, während in den übrigen Mehlsorten zwar Pflanzenleim enthalten ist, welcher auch hier die Elasticität des Brodteiges bedingt, aber beim Umrühren und Kneten mit einer größeren Menge von Wasser sich mit dem begleitenden stickstoffhaltigen Körper nicht vereinigt und daher sich im Wasser vertheilt.

Die Darstellung des rohen Klebers geschieht einfach dadurch, daß Weizenmehl in ein festes, aber nicht zu dicht gewebtes Tuch gebunden und in diesem unter Wasser so lange vorsichtig geknetet wird, als sich noch Stärke aus den Poren des Tuches herausdrücken läßt; man schabt alsdann die in dem Tuche zurückgebliebene zähe Masse mit einem Holzspane herunter, ballt sie zusammen und knetet sie mit bloßen Händen in Wasser bis zur vollständigen Entfernung der mehligen Theile, welche sie noch einschloß. Sehr rasch kann man durch vorsichtiges Kauen im Munde direct aus Weizenkörnern und zwar um so leichter, je glasiger der Weizen ist, Kleber abscheiden. Wenige Körner sind dazu schon ausreichend und es kommt nur darauf an, daß, während man sie zwischen den Zähnen zermalmt, durch den Speichel die Stärke fortgespült, die zurückbleibende immer plastischer werdende Masse aber nicht mit verschluckt wird; bemerkt man, daß sie den gehörigen Grad von Elasticität erlangt hat, so knetet und ballt man sie noch zwischen den Fingern unter Wasser, um die Reinigung besonders von den eingemengten Hülsen zu vollenden. Der auf diese oder die zuvor beschriebene Art dargestellte Kleber ist grauweiß gefärbt, fast geruch- und geschmacklos, läßt sich vermöge seiner Plasticität und eines gewissen Grades von Elasticität zu dünnen, glatten Häuten oder Fäden ausdehnen und haftet dabei nicht an den Fingern. In diesem frischen Zustande schließt er eine große Menge Wasser ein, durch dessen Gegenwart sein mechanisches Verhalten wesentlich bedingt ist. Durch Austrocknung nimmt er spröde, hornartige Beschaffenheit an, wird gelblich gefärbt und durchscheinend. Das Pulver quillt mit Wasser befeuchtet auf und erlangt dadurch die frühere Beschaffenheit annähernd wieder. Da der Kleber ein Gemenge von verschiedenen Stoffen ist, so leitet sich sein chemisches Verhalten von den besonderen Eigenschaften und den relativen Mengen dieser Stoffe her. Bis jetzt unterscheidet man im Kleber Gliadin oder Pflanzenleim, Glutenfibrin, Mucedin und Glutencaseïn. Daß aus dem Weizenmehle die Abscheidung des Klebers am besten gelingt, hat darin seinen Grund, daß der Weizen am reichsten an Gliadin ist; aus gliadinarmen Getreidearten läßt sich kein Kleber mechanisch abscheiden.

§. 273. Gliadin oder Pflanzenleim ist derjenige Bestandtheil des Klebers, welchem dieser vorzugsweise seine charakteristischen Eigenschaften verdankt. Man hat das Vorhandensein des Pflanzenleims hauptsächlich nur in den Samen der Cerealien genauer beachtet, wahrscheinlich gehört er aber zu den allenthalben in den Pflanzen vorkommenden Stoffen, und würde unter den in Wasser, Aether, fetten und ätherischen Oelen unlöslichen Bestandtheilen des Alkoholextractes zu suchen sein. Er wird am besten aus Weizenkleber dargestellt, indem man diesen zuerst mit kaltem Alkohol erschöpft, den ungelöst bleibenden Rückstand in Kali löst und die geklärte Lösung mit Essigsäure fällt. Der Niederschlag wird mit Alkohol bei 80° ausgezogen; beim Erkalten des Auszuges scheidet sich unreines Gliadin als zähe, schleimige Substanz aus, welche durch wiederholtes Lösen in verdünnter Essigsäure, Fällen mit Kali und Auswaschen mit Alkohol und Aether gereinigt wird. Der Pflanzenleim hat im wasserhaltigen Zustande eine sehr zähe, schleimige Consistenz; beim Verdampfen der alkoholischen Lösung bleibt er als gelblichweiße, hornartige Masse zurück. Mit Wasser übergossen quillt der Pflanzenleim auf und löst sich dabei in geringer Menge; in kochendem Wasser löst sich etwas mehr, durch Zusatz von Alkohol erhöht sich die Löslichkeit bedeutend; am größten ist sie besonders in erwärmtem Alkohol von 60—70 Proc. Tralles; in absolutem Alkohol löst er sich nicht. In verdünnten Säuren und Alkalien löst sich der Pflanzenleim sehr leicht, so daß schon ein geringer Zusatz dieser Stoffe zum Wasser genügt, um größere Mengen aufzulösen. Schwefelsäure, Phosphorsäure und Oxalsäure lösen nur wenig Pflanzenleim auf. Aus seiner Lösung in Essigsäure und Alkalien wird der Pflanzenleim durch die meisten Metallsalze gefällt, mit denen er dabei Verbindungen eingeht; nur die Kupferverbindung löst sich in Kali mit violetter Farbe. Quecksilberchlorid fällt ihn nicht aus seinen verdünnten Lösungen. Nach Ritthausen ist der Pflanzenleim zusammengesetzt aus 52,7 Kohlenstoff, 7,1 Wasserstoff, 18,0 Stickstoff, 21,4 Sauerstoff und 0,8 Schwefel. — Ein dem Pflanzenleim sehr ähnlicher Proteïnstoff findet sich im Hafer und wird deshalb als Haferleim bezeichnet. In seiner Zusammensetzung unterscheidet er sich von dem Pflanzenleim nur durch einen doppelt so großen Schwefelgehalt, der 1,7 Procent beträgt. Mit concentrirter Salzsäure giebt er eine farblose Lösung, während der Pflanzenleim damit eine bläulich gefärbte giebt.

Das Mucedin ist außer im Weizen nachzuweisen im Roggen und in der Gerste. Man gewinnt es durch Auskochen von Weizen- oder Roggenschrot mit Alkohol. Aus der heiß filtrirten Lösung scheidet sich beim Erkalten ein Gemisch von Mucedin mit anderen Proteïnstoffen ab, von denen es durch wiederholte Lösung und Fällung befreit werden kann. Das reine Mucedin bildet im feuchten Zustande eine schleimige, seidenglänzende, fadenziehende Masse, die an der Luft zu einer spröden Masse eintrocknet. In kaltem Wasser löst es sich etwas leichter als Pflanzenleim; durch längeres Kochen mit Wasser wird es in einen unlöslichen Körper verwandelt. In Weingeist von 60—70 Proc. Tralles wird es schon in der Kälte leicht gelöst, aus dieser Lösung aber durch Alkohol von

90—95 Proc. als gelblich-weiße, bröckelige Masse abgeschieden. Vom Pflanzenleim unterscheidet es sich nur durch wenig Reactionen, so z. B. giebt es schon in der Kälte mit Salzsäure eine röthlich-braune Lösung, die beim Kochen tiefbraun wird.

§. 274. Glutenfibrin, Pflanzenfibrin. Dieser Stoff ist nicht mit dem von Liebig so benannten Pflanzenfibrin zu verwechseln, mit welchem Namen er den in Alkohol unlöslichen Bestandtheil des Klebers bezeichnete, also keine reine Verbindung, sondern ein Gemenge von Glutenfibrin und Glutencaseïn. Seine Reindarstellung ist eine ziemlich schwierige, da es sich nur schwer von den es begleitenden Proteïnstoffen trennen läßt. Im frischen, noch feuchten Zustande ist es eine bräunlich-gelbe, zähe, zusammenhängende Masse, die beim Trocknen gelblich-weiß, undurchsichtig und sehr zähe wird, so daß sie sich nur schwierig pulverisiren läßt. In Wasser ist es unlöslich; beim Kochen damit zersetzt es sich theilweise und geht dabei in eine Modification über, die von verdünnten Säuren, Weingeist und Alkalien nicht gelöst wird. In nicht zu concentrirtem Weingeist (von 30—70 Proc. Tralles) löst es sich in der Hitze leicht auf, beim Erkalten scheidet es sich aber größtentheils wieder flockig ab. Seine weingeistige Lösung ist besonders dadurch charakterisirt, daß sich beim Concentriren derselben Häute von Fibrin an der Oberfläche abscheiden, die sich nach dem Wegnehmen wieder erneuern. In verdünnter Essigsäure, Salzsäure, Kali, Natron ꝛc. löst es sich in der Kälte leicht auf, in Schwefelsäure und Oxalsäure nur wenig; mit Ammoniak quillt es zu einer Gallerte auf. Aus den sauren Lösungen wird es durch Alkalien fast vollständig gefällt, ebenso von vielen Salzen. Seiner Zusammensetzung nach besteht es aus 54,3 Kohlenstoff, 7,2 Wasserstoff, 16,9 Stickstoff, 20,6 Sauerstoff und 1,0 Schwefel.

Aus dem Mehl von Mais läßt sich ein kleberartiges Gemisch, ähnlich wie aus Weizenmehl, durch Auskneten mit Wasser abscheiden. Durch Digeriren mit Alkohol kann man aus diesem Kleber eine dem Glutenfibrin sehr ähnliche Substanz abscheiden, die als Maisfibrin oder Zeïn bezeichnet wird. In Wasser und kaltem, verdünntem Alkohol ist es unlöslich; in starkem Alkohol löst es sich leicht und scheidet sich auch nicht beim Erkalten der heißen Lösung ab. In verdünnter Essigsäure ist es weniger löslich als das Glutenfibrin. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich ohne Färbung, und wird durch Zusatz von Wasser aus dieser Lösung nur theilweise gefällt.

§. 275. Durch die eigenthümliche Combination von Pflanzenleim mit den übrigen Proteïnsubstanzen des Klebers sind die zum Brodbacken geeigneten Getreidearten von allen anderen mehligen Früchten verschieden und ihre Anwendbarkeit zu den mannigfaltigsten Arten von Gebäcken läßt sich aus jener Stoffcombination herleiten, da diese die so wesentliche teigig-plastische Beschaffenheit des mit Wasser in entsprechendem Verhältniß angerührten Mehles bedingt. Während aus den physikalischen Eigenschaften des die Brodfrüchte zusammensetzenden Stoffgemisches der hauptsächlichste Unterschied dieser Getreidearten gegen die zum Brodbacken nicht geeigneten Mehlfrüchte hergeleitet werden darf, ist zugleich die chemische Zusammen-

setzung eine solche, daß sie dem Bedürfnisse der menschlichen Ernährung nachhaltiger als irgendein anderes Nahrungsmittel entspricht. Wenn auch der weitere Begriff „tägliches Brod" eine große Mannigfaltigkeit von Erzeugnissen der organischen Naturreiche und von sonstigen Bedürfnissen unserer physischen Existenz umfaßt, die Ernährung mit „Brod und Wasser" allein sogar als Entbehrung der zum Wohlbefinden wesentlich erforderlichen Abwechselung im Genusse verschiedener und darunter proteïnreicherer, wohl auch fetthaltiger, Speisen gilt: so ist es doch eine ebenso unleugbare Thatsache, daß das Getreide von den ältesten historischen Zeiten an bis auf unsere Tage die wichtigste Grundlage für die menschliche Ernährung bei allen civilisirten Völkern, ebenso die Cultur desselben der eigentliche Mittelpunkt der Landwirthschaft und durch diese wiederum der mächtigste Hebel der Civilisation gewesen ist. Um aus der rohen Frucht eine nahrhafte, verdauliche und wohlschmeckende Speise zu machen, müssen gewisse technische Operationen mit dem Getreide vorgenommen werden. Indem wir uns zum Verständniß dieser Processe der chemischen Zusammensetzung und der anatomischen Structur der Getreidekörner erinnern, wird uns die Unzulänglichkeit unserer Kenntniß dieser Verhältnisse, welche ebenso zu den wissenswürdigsten gehören, wie sie der Erfahrung vielfache, mit den bisherigen Mitteln der Wissenschaft nicht bewältigte Schwierigkeiten darbieten, recht empfindlich.

Der Same der Gräser, zu denen ja auch die Getreidearten (Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Mais) gehören, ist von der sehr dünnen und mit seiner Oberhaut fest verwachsenen Fruchthaut bekleidet, also nicht ein bloßer Same, sondern eine eigentliche Frucht im botanischen Sinne. Bei der Gerste und dem Hafer, sofern es die gewöhnlichen nicht nackten Varietäten sind, umschließen ihn auch die Spelzen und anderen Blüthentheil-Reste. Die beiden für uns hier wesentlich in Betracht kommenden Haupttheile des Getreidekorns unterhalb der äußeren Bedeckung sind: der an dem einen Ende liegende, durch die Oberhaut durchschimmernde Keimkörper und das Albumen oder der Eiweißkörper. Letzterer, den überwiegend größten Theil von der Masse des ausgereiften und gesunden Getreidekorns ausmachend, hat die Bedeutung des Reservestoffbehälters für die aus dem keimenden Samenkorn sich entwickelnden jungen Pflanzenorgane und besteht aus einem dünnwandigen Zellgewebe, welches die für alle Verwendungszwecke wichtigsten Bestandtheile des Getreides, also namentlich Stärke und Kleber, einschließt. Betrachtet man einen mitten durch das Getreidekorn geführten feinen Querschnitt unter dem Mikroskope, so unterscheidet man am Rande zunächst die Oberhaut der Fruchtschale als eine einfache Zellschicht, welche derjenigen der gewöhnlichen pflanzlichen Cuticulagebilde gleicht, unmittelbar darunter eine aus einer Anzahl übereinander liegender plattgedrückter Korkzellen bestehende Schicht, welche das Zellgewebe der Frucht- und Samenschale bildet. Die hierauf folgende Zellenreihe gehört schon dem Albumen an und markirt sich sowohl durch die mehr gestreckte Form der Zellen, wie durch das trübgranulöse Ansehen des Inhaltes, welcher vorzugsweise aus kleberartiger Substanz besteht. An diese Zellschicht schließt sich nun das den eigent-

lich mehligen Theil des Getreidekorns ausmachende parenchymatische Zellgewebe an, in dessen dünnwandigen Zellen als überwiegender Inhalt Stärke hervortritt. Von der Peripherie nach dem Centrum zu nimmt das Verhältniß der Stärke zu den übrigen Bestandtheilen zu, dasjenige des Klebers und der aschegebenden Stoffe dagegen ab, so daß das feinste Mehl aus dem lockeren inneren Theile des Albumens hervorgeht.

Die chemische Zusammensetzung der Getreidearten betreffend, so haben wir bereits bei mehreren Gelegenheiten Veranlassung gehabt, von den wichtigsten näheren Bestandtheilen derselben, der Stärke und dem Kleber, auch von den aschegebenden Substanzen und dem Wasser, Kenntniß zu nehmen. Außer diesen sind noch zu nennen: Holzfaser (Cellulose, Lignin und Cuticularsubstanz), Fett und in Wasser lösliche Kohlehydrate (dextrinartige Substanz). Die mit dem Ausdrucke „Holzfaser" zusammengefaßten Stoffe befinden sich am reichlichsten in der Oberhaut und im Keimkörper, also den Theilen des Getreidekorns, welche bei der Mehlbereitung in die Kleie übergehen. Cellulose macht darunter den kleineren Theil aus; vorwaltend ist vielmehr Lignin und Cuticularsubstanz, von denen das erstere in derjenigen leichter oxydirbaren und überhaupt zersetzbaren Form vorhanden ist, welche bei der Einwirkung von mäßig starker Schwefelsäure oder concentrirter Chlorzinklösung das Material zur Bildung von Furfurol abgiebt. Die eigentliche Cellulose, wenigstens diejenige der Zellwände des Albumens, quillt, mit Wasser längere Zeit in Berührung, gallertartig auf, besonders beim Keimen des Samens, desgleichen in Verdauungs- und Gährungsgemischen, so daß sie unter diesen Einwirkungen ganz verschwindet. Poggiale wandte bei einer vergleichenden Untersuchung verschiedener, als Nahrungsmittel dienender Pflanzensamen sein Augenmerk u. a. auf das Gewichtsverhältniß der Oberhaut, resp. der Hülsen und Schalen. Beim Weizen betrug das nach vorhergegangener Durchfeuchtung der Körner abgeschälte Häutchen 3,5 Proc. vom Gewichte des Korns; es enthielt 2,12 Proc. unorganische Bestandtheile, 3,4 Proc. einer stickstoffhaltigen Substanz, keinen Kleber, kein Fett, 3,8 Proc. eines in heißem Wasser löslichen Stoffes. Oberhaut und Spelzen zusammen betrugen bei der Gerste 10 Proc., beim Hafer 26,5 Proc. vom Gewichte der Körner. — Die fettigen Substanzen finden sich beim Getreide vorzugsweise in dem Keimkörper, was man daran leicht erkennt, daß derselbe auf Papier zerdrückt, einen Fettfleck zurückläßt. Ihre Gesammtmenge beträgt bei Weizen und Roggen 1—2 Proc., bei Gerste 1,3—2,8, bei Hafer 4,4—7, bei Mais 4,1—9,2 Proc. vom Gewichte der Körner. Ihre physiologische Bedeutung möchte hauptsächlich in dem Schutze zu suchen sein, welchen sie den Keimorganen darbieten, und in dem Antheile an den beim Keimen stattfindenden vital-chemischen Processen, welche sie vermitteln helfen. — Der im Wasser lösliche Theil des Getreides wird gewöhnlich als Dextrin und Zucker bezeichnet. Diese Stoffe lassen sich auch wirklich in dem Wasserauszuge des Getreideschrotes nachweisen, jedoch ist es zweifelhaft, ob sie als solche schon in dem Samen vorhanden sind, oder ob sie vielleicht erst durch eine Art von Fermentationsproceß dabei entstehen.

Von den bekannt gewordenen quantitativen Bestimmungen über das relative Verhältniß der einzelnen näheren Bestandtheile der Getreidearten (wohin im weiteren Sinne des Wortes auch Reis, Hirse und Buchweizen gerechnet seien) sind einige der zuverlässigsten nachfolgend übersichtlich zusammengestellt:

Getreideart	100 Gewichtstheile enthalten: Kleber und sonstige Proteinsubst.	Stärke	lösliche Kohlehydrate	Fett	Holzfaser	Asche	Wasser	Analytiker
Weizen aus Frankreich	14,4	63,3	bei der Stärke mit inbegriffen	1,9	4,2	1,7	14,5	Poggiale
" " Elsaß	14,6	59,7	7,2	1,2	1,7	1,6	14,0	Bouſſingault
" " Sachſen	11,8	64,4	1,4	2,6	2,5	1,6	15,6	Wunder
" " Flandern	10,7	61,0	9,2	1,0	1,8	1,7	14,6	Peligot
" " Odeſſa	14,3	59,6	6,3	1,5	1,7	1,4	15,2	"
" " Ungarn	13,4	62,2	5,4	1,1	1,7	1,7	14,5	"
" " Aegypten	20,6	55,4	6,0	1,1	1,8	1,6	14,8	"
Roggen aus Frankreich	8,8	65,5	bei der Stärke mit inbegriffen	2,0	6,4	1,8	15,5	Poggiale
" " "	11,6	56,5	10,2	1,9	3,5	2,2	14,1	Payen
" " Sachſen	9,6	56,7	6,4	2,1	8,5	3,3	16,5	Wolff
" " Heſſen	13,6	50,5	8,9	0,9	10,1	1,8	15,0	Freſenius
Gerſte	10,7	60,3	bei der Stärke mit inbegriffen	2,4	8,8	2,6	15,2	Poggiale
"	10,5	50,3	5,5	2,0	13,6	3,8	15,7	Wolff
Hafer (geſchält)	11,2	61,9	bei der Stärke mit inbegriffen	6,1	3,5	3,1	14,2	Poggiale
" (mit den Spelzen)	8,8	55,4	2,5	6,4	9,6	2,7	14,6	A. Müller
Mais	9,9	64,5	bei der Stärke mit inbegriffen	6,7	4,0	1,4	13,5	Poggiale
" (geſchält)	12,5	59,0	1,5	7,0	1,5	1,1	17,1	Bouſſingault
" (ungeſchält)	8,8	58,0	5,3	9,2	4,9	3,2	10,5	Hellriegel
Reis (aus Padua)	7,2	79,9	1,6	0,1	0,5	0,9	9,8	Polſon
Hirſe (ungeſchält)	10,1	50,1	1,5	3,1	25,4	1,8	8,0	"
Buchweizen (ungeſch.)	9,1	45,0	7,1	0,4	22,0	2,4	14,0	Zenneck

Ueber das Verhältniß der durch Kneten von Weizenmehl mit Waſſer abſcheidbaren Klebermenge zu dem geſammten Gehalte von Proteinſubſtanzen hat Millon eine vergleichende Unterſuchung angeſtellt, aus welcher hervorgeht, daß bei verſchiedenen Weizenſorten der Kleber keineswegs dem Stickſtoffgehalte des Mehles proportional iſt. Die Verſuchsreſultate ſind in folgender Tabelle zuſammengeſtellt:

Weizensorte	trockner Kleber	Gesammte Proteïnsubst., aus dem Stickstoff berechnet	Stärke und Dextrin	Fett	Holzfaser	Asche	Wasser
spanischer Weizen, seit 8 Jahren bei Lille gebaut	9,9	12,06	66,6	1,56	1,80	1,57	16,5
englischer rother Weizen, seit 3 Jahren in Nordfrankreich gebaut . . .	6,0	10,35	67,8	1,59	1,74	1,44	17,1
glasiger Weizen von Lille	12,3	13,02	64,5	1,47	2,00	1,37	17,7
weißer Weizen aus Algier, nicht glasig	9,0	11,15	69,8	1,88	1,70	1,80	13,7
glasiger Weizen aus Algier	11,6	12,32	68,6	2,07	2,35	2,09	12,6
glasiger Weizen von Constantine . . .	13,9	13,05	69,4	2,10	1,58	1,77	12,1
harter glasiger Weizen von Mitidja in Afrika	16,7	13,81	67,4	2,03	2,10	2,10	12,6

§. 276. Der nächste und wichtigste technische Proceß, welchem das Getreide unterworfen wird, um es zur Verwendung als menschliches Nahrungsmittel vorzubereiten, ist das Mahlen. Dasselbe beschränkt sich entweder auf eine rein mechanische Zerkleinerungs-Operation, oder an diese schließen sich diejenigen gleichfalls mechanischen Proceduren an, wodurch eine Sonderung des Zerkleinerungsproduktes in Kleie und eigentliches Mehl, auch wohl eine Sortirung des letzteren nach verschiedenen Feinheitsgraden bewerkstelligt wird. Ein näheres Eingehen auf die technischen Details der Mehlbereitung liegt außerhalb des uns hier gesteckten Gesichtskreises. In den schon öfter angeführten Lehrbüchern der chemischen Technologie ist über diesen Gegenstand ausführliche Belehrung zu schöpfen. Außerdem bieten die überall verbreiteten Mühlwerke Jedem, der sich anschaulich darüber unterrichten will, die beste Gelegenheit dazu dar. Die eigentliche Zerkleinerung geschieht so, daß die Körner theils nur zerquetscht, theils zerrieben werden. Handelt es sich um Gewinnung feinen Mehles, also um möglichste Absonderung der die Kleie ausmachenden hülsigen Theile, so müssen letztere mehr gequetscht als zerrieben werden, jedoch so, daß sie auch möglichst vollständig die unter der Oberhaut befindlichen und derselben fest adhärirenden proteïnreicheren Zellschichten an das Mehl abgeben. Was dem Korne äußerlich adhärirte an Staub und anderen Verunreinigungen (Brand, Rost ꝛc.), mußte zuvor durch einen die Abreibung der Oberfläche erzielenden Proceß entfernt sein, ebenso wie diesem die Reinigung des Getreides von tauben Körnern und beigemengten Unkrautsämereien vorausging. Durch besondere Ventilationseinrichtungen wird es ermöglicht, die beim Zermahlen stattgefundene Erhitzung des Getreides sofort wieder zu unterdrücken, so daß die früher übliche, für die Güte und Haltbarkeit des Mehles gefährliche Netzung des Korns überflüssig geworden ist. Das Beutelgeschirr ist eine Siebvorrichtung, durch welche das Mehl von Kleie und Gries gesondert wird. Als Sieb dient ein Schlauch oder Cylinder, dessen Wände aus feinmaschig gewebtem Zeuge bestehen, und welches in heftig schüttelnde Be-

wegung versetzt ist, während das von ihm aufgenommene und abwärts geleitete Schrot hindurchgeht, so daß das Mehl in den Raum des umschließenden Kastens hineingestäubt wird. Es ist leicht begreiflich, daß der Feinheitsgehalt des Mehles von der Feinheit der gebrauchten Siebe, und die weiße Farbe zugleich von der Erfüllung derjenigen Bedingungen abhängig sei, welche dem Zerreiben der Samenhaut entgegenwirken. An der äußeren Beschaffenheit der jetzt häufig in den Handel kommenden Kleie aus größeren Kunstmühlen läßt sich erkennen, daß die Mehlgewinnung dort eine sehr vollkommene war, da solche Kleie weniger aus zerriebenen Fragmenten als aus größeren blättrigen Stücken der Fruchthaut besteht, und diese Häute an ihrer innern Fläche nur noch wenig mehlige Zellpartien aufgelagert enthalten. Die von Kleie befreiten unvollkommen zerkleinerten Fragmente des Mehlkornes heißen je nach ihrer Feinheit Grütze oder Gries, während durch mehr oder minder vollkommenes Abreiben der Haut bis zu annähernder Abrundung der Getreidekörner Graupen gebildet werden. Zum Belege für die unvollkommneren Leistungen der älteren Mühlen gegen die neueren theilt Knapp als durchschnittliche Ausbeute an Mehlprodukten mit:

von einer alten Mühle durch sechsmaliges Auffschütten erhalten:

feines Mehl	55 Pfd.	feines Mehl	40 Pfd.
Mittelmehl	18 "	Griesmehl	20 "
Schwarzmehl	9 "	Mittelmehl	10 "
Kleie	18 "	Schwarzmehl	5 "
Weizen	100 Pfd.	Kleie u. Verlust	25 "
		Roggen	100 Pfd.

von einer neueren Mühle zu St. Maur bei Paris:

Mehl erster Qualität	72 Pfd.
" zweiter "	3 "
" dritter "	3 "
grobe Kleie	7 "
feine "	10 "
schwarzes Kleiemehl	3 "
Abgang durch Sieben	1 "
Verlust	1 "
Weizen	100 Pfd.

Wenn im Allgemeinen das aus einem bestimmten Getreide gewonnene Mehl nach Maßgabe seiner Feinheit reicher an Stärke und ärmer an Proteïnsubstanz ist, so erklärt sich dies daraus, daß diejenigen Theile des Albumens, welche jenes Verhältniß am meisten darbieten, also die inneren, lockerer sind und daher am leichtesten zu Mehl zerstäuben, während aus dem größeren Klebergehalte des der Peripherie näher liegenden Theiles eine härtere, mehr die Bildung von feinerem Gries als von eigentlichem Mehle bedingende Beschaffenheit hervorgeht. Da die eigentliche Samenhaut des Getreides keine Proteïnsubstanzen enthält, so wird

durch die Absonderung der Kleie der für das Mehl herbeigeführte Verlust an nahrhafter Substanz um so unbedeutender, je weniger mehlführende Zellen bei der Kleie zurückbleiben; es liegt also eine Uebertreibung, wenigstens etwas nur bedingt Wahres darin, wenn man dem Schwarzbrode, überhaupt den aus ungebeuteltem Weizenmehle bereiteten Speisen einen größeren Nahrungswerth beilegt, als dem Gebäcke aus Weizenmehl. In der Kleie hat Mèges-Mouriès einen eigenthümlichen Stoff entdeckt, den er Cerealin nennt. Dieser Körper soll fermentartige Wirkungen ausüben, die Stärke in Zucker verwandeln, und sehr schnell Milchsäure- und Buttersäure-Gährung veranlassen. Auch soll er die Zersetzung der Proteïnstoffe bewirken und vor allem den Kleber in Ammoniak und einen braunen gummiähnlichen Körper zersetzen, von welchem letzteren die Farbe des Schwarzbrotes herrühren soll.

Roggenkleie und Weizenkleie zeigen folgende durchschnittliche Zusammensetzung:

	Roggenkleie:	Weizenkleie:
Zellstoff . .	21,35	30,8
Stärke . .	38,19	26,11
Dextrin . .	7,79	5,52
Proteïnstoffe .	14,50	13,46
Fett . . .	1,86	2,46
Asche . . .	3,35	6,52
Wasser . .	14,55	14,07

§. 277. Durch das Verbacken des gemahlenen Getreides zu Brod erfährt dasselbe eine für die menschliche Ernährung in mehrfacher Beziehung wichtige Zubereitung, sofern es in dieser Form den Anforderungen des Wohlgeschmackes und der Verdaulichkeit weit mehr als im rohen Zustande entspricht, zugleich aber den für die universelle Verwendung nöthigen Grad von Conservirbarkeit besitzt, auch dem täglichen Bedürfnisse entsprechend sich bequem transportiren und theilen läßt. In letzteren drei Beziehungen hat es einen wesentlichen Vorzug vor denjenigen Mehlspeisen, welche durch bloßes Kochen oder eine diesem gleichwerthige Behandlung von Mehl mit Wasser dargestellt, die Bedingung der Genießbarkeit und Verdaulichkeit erfüllen; letztere ist hauptsächlich durch die Ueberführung der Stärke in den verkleisterten Zustand und durch diejenige mechanische Beschaffenheit des Gebäckes erzielt, welche der Mischung der Speise mit den Darmsäften förderlich ist. Da das Brod nur wenig Wasser enthalten darf, so ist bei seiner Bereitung dahin zu wirken, daß neben dem nöthigen Grade von Festigkeit möglichste Mürbigkeit und Lockerheit des Gebäckes erzielt werde. An dem Wohlgeschmack hat einen gewichtigen Antheil die durch dunklere Farbe, desgleichen durch den charakteristischen Brodgeruch und Geschmack sich auszeichnende lösliche Substanz, welche durch den beim Backen stattfindenden Röstungsproceß aus den dextrinartigen Bestandtheilen des Teiges hervorgebracht wird. Die Mürbigkeit und Lockerheit wird hauptsächlich bedingt durch einen in dem Brodteige eingeleiteten alkoholischen Gährungsproceß, für welchen Hefe

oder ein hefehaltiges Mehlteiggemisch (Sauerteig) als Ferment dient. Daß mit dieser Gährung je nach der sauren oder nicht sauren Beschaffenheit des angewandten Fermentes, nach der Temperatur und anderen mitwirkenden Bedingungen sich eine partielle Umwandlung der gährungsfähigen Substanz in Milchsäure und des erzeugten Alkohols in Essigsäure combinire, ist leicht begreiflich, da, wie oben erwähnt, das Mehl ursprünglich keinen Zucker, sondern nur eine zur Umwandlung in Zucker disponirte dextrinartige Substanz enthält, so muß dem einzuleitenden Gährungsprocesse jene Zuckerbildung vorausgehen oder ihn begleiten; dies geschieht schon beim Einteigen des Mehles, d. h. bei der zur Bildung des Brodteiges stattfindenden innigen Vermischung des Mehles mit dem nöthigen Quantum Wasser.

Als das richtige Verhältniß des zugesetzten Wassers ist dasjenige Quantum anzusehen, welches nöthig ist, um den in dem Mehle enthaltenen Kleber bis zum Maximum seiner Dehnbarkeit zu erweichen und die durch die spätere Erhitzung beim Backen stattfindende Ueberführung der Stärke in den verkleisterten Zustand auf das entsprechende Maß zu beschränken. Je nach der Getreideart, nach der Qualität des Mehles und nach der Sorgfältigkeit des Knetens bindet es die Hälfte bis $^3/_4$ seines Gewichtes Wasser, durchschnittlich also $^2/_3$. Durch die zähe Beschaffenheit des Teiges ist es bedingt, daß die bei der Gährung sich bildende Kohlensäure weder aus dem Teige überhaupt entweicht noch auch in demselben sich zu großen Blasen ansammelt, sondern, an allen einzelnen Punkten ihrer Freiwerdung eingeschlossen bleibend, eine feinzellige Anordnung der ganzen Teigmasse und somit die erwünschte Auflockerung bewirkt. Beim nachherigen Backen darf in dieser Anordnung der Kohlensäure keine den Grad der Auflockerung wesentlich alterirende Aenderung eintreten. Die Consistenzverhältnisse des Klebers, mithin des ganzen Brodteiges, sind nicht nur von der richtigen Wassermenge, sondern zugleich von seiner eigenen normalen Beschaffenheit abhängig; letztere kann durch Verderbniß des Mehls, durch zu starke Säuerung bei der Gährung und andere Ursachen beeinträchtigt sein, und läßt sich durch gewisse Zusätze, unter denen als der Gesundheit unschädlich eine kleine Menge Alaun, namentlich aber das von Liebig empfohlene Einteigen mit Kalkwasser genannt zu werden verdienen, corrigiren. Von wesentlichem Einflusse auf den Zuckerbildungs- und Gährungsproceß, überhaupt auf die Normirung der dem eigentlichen Backen vorausgehenden physikalisch-chemischen Umwandlung des Teiges, ist die Einhaltung des richtigen Verhältnisses der Temperatur und der Zeitdauer, außerdem aber auch die Sorgfältigkeit und die richtige Zeitfolge, womit die mechanischen Operationen des Einteigens, der Beimischung des Fermentes, der Durchknetung des bereits in Gährung übergegangenen Teiges mit einer neuen Portion Mehl und Wasser, und endlich des Auswirkens desselben zu Broden ausgeführt werden. Wenn der Teig bei dem Einsäuren eine Temperatur von 25 bis 30° R. haben soll, so muß das Mehl schon vorher auf mindestens 15° R. erwärmt sein, damit das zum Einteigen dienende Wasser, dessen Menge ja eine beschränkte ist, keine zu hohe Temperatur zu haben braucht.

Kaltes Mehl würde, um einen Teig von 25—30° R. zu bilden, Waſſer von ſo hoher Temperatur erfordern, daß unfehlbar Verbrühung eintreten, d. h. das Zuckerbildungs- und Gährungs-Ferment ertödtet und mindeſtens ein Theil der Stärke in den verkleiſterten Zuſtand übergeführt werden würde, welcher erſt nach gehörig vorgeſchrittener Gährung durch das Backen herbeigeführt werden ſoll. In Bezug auf den Sauerteig, der bei der Schwarzbrodbäckerei anſtatt Hefe als Gährungsferment dient, iſt noch zu erwähnen, daß derſelbe weiter nichts iſt, als ein reſervirter Theil von dem gegohrenen Teige eines vorausgegangenen Gebäckes. Da in dem Brodteige ebenſo wie bei anderen kleberhaltigen gährenden Gemiſchen eine Vermehrung der Hefepilze während des Gährungsproceſſes ſtattfindet, ſo muß ein Theil des gegohrenen Teiges die nöthige fermentirende Kraft beſitzen, um eine neue Portion Teig wieder in Gährung zu verſetzen; es kommt nur darauf an, ihn ſo zu conſerviren, daß das bis zu ſeiner Conſervirung darin enthaltene Ferment ſich kräftig erhält und die fortſchreitende Säuerung oder anderweitige Zerſetzung der Maſſe verhindert wird. Deshalb knetet man die betreffende Teigportion mit trockenem Mehle zu einem feſten rundlichen Ballen, welcher noch mit Mehl umgeben, in einem reinen bedeckten Gefäße möglichſt kühl aufbewahrt wird.

Da die Wirkung des dem Teige zugeſetzten Fermentes in einer Auflockerung durch Zerſetzung eines Theiles der Stärke in Kohlenſäure und Alkohol beſteht, ſo wird dadurch ſtets ein gewiſſer Verluſt an nahrhafter Subſtanz herbeigeführt. Man hat deshalb dieſe Auflockerung ſchon verſchiedentlich durch andere Mittel herbeizuführen geſucht. Als beſonders geeignet zu dieſem Zwecke empfahl Liebig Zuſatz von Salzſäure und ſaurem kohlenſaurem Natrium; durch das dabei entſtehende Chlornatrium wurde das Brod gleichzeitig geſalzen. Horsford ſchlug vor, ſtatt der Salzſäure ſaures phosphorſaures Calcium zu nehmen und ſetzt dem ſauren kohlenſauren Natrium außerdem Chlorkalium zu; dies Backpulver ward ebenfalls von Liebig empfohlen. Daugliſh conſtruirte einen Apparat zum Einteigen, in dem nach Entfernung der atmoſphäriſchen Luft das Mehl unter ſtarkem Drucke mit dem Waſſer angerührt wird, indem fortwährend Kohlenſäure eingeleitet wird, welche vom Waſſer abſorbirt, aber bei der Backhitze wieder abgegeben wird und ſo ebenfalls den Zweck der Auflockerung erfüllt. Allgemeine Anwendung haben aber dieſe Backmethoden noch nicht gefunden.

Das eigentliche Backen geſchieht dadurch, daß der zu Broden ausgewirkte Teig in einem beſonderen Raume, dem Backofen, ſo lange einer Temperatur von 200—225° C. ausgeſetzt wird, bis er unter Verluſt von etwa $^1/_6$ bis $^1/_3$ ſeines Waſſers (bei bisquitartigem Gebäcke faſt ſämmtlichen Waſſers) den an der Oberfläche (Rinde) durch Farbe und Arom, im Innern durch krumige Beſchaffenheit erkennbaren Grad von Gahre erreicht hat. Die durch die Hitze bewirkte und durch die hinzukommende Tenſion der Waſſerdämpfe geſteigerte Ausdehnung des Kohlenſäuregaſes vermehrt, wenn das Gas nicht entweichen kann oder wenn vor ſeinem Entweichen die Wandungen der einzelnen Blaſenräume erſtarrt

sind, das Gesammtvolumen des Gebäckes nun entsprechend seine Lockerheit. Nur an der Oberfläche und erst nachdem sie ausgetrocknet ist, kann die Temperatur des Brodes sich derjenigen des umgebenden Mediums nähern; soweit noch Feuchtigkeit vorhanden ist, findet man, selbst nachdem die Erhitzung längere Zeit eingewirkt hat, die Temperatur nicht über 100° C. An den durch die Röstbitze bewirkten chemischen Veränderungen der Rinde betheiligen sich hauptsächlich die dextrin- und zuckerartigen Bestandtheile des Teiges und die Stärke. Da ein Theil der letzteren sich in Dextrin verwandelt und dessen weitere Umwandlungsprodukte löslich sind, so zeigt sich die Gesammtmenge löslicher Bestandtheile in dem Brode überhaupt, am meisten aber in der Rinde gesteigert gegen diejenige des Mehls. Die Röstprodukte, unter denen man den durch braune Farbe, angenehm bitterlichen Geschmack und Hygroskopicität sich auszeichnenden Theil als einen besonderen Stoff (Assamar) unterschieden hat, verdienen eine eingehendere Untersuchung, als ihnen bisher gewidmet worden ist. — Der Unterschied, welchen altbackenes Brod gegen frisches in der Mürbigkeit zeigt, beruht nicht, wie man früher glaubte, auf bloßer Austrocknung, sondern nach Boussingault's Versuchen auf einer Molecularveränderung; was schon durch die allgemein bekannte Thatsache bestätigt wird, daß altbackenes Brod durch Aufwärmen auf 50—70° C. die mechanische Beschaffenheit des frischen wieder erlangen kann.

Der Gewichtsverlust, welchen die trockene Substanz des Mehls durch Verbacken erleidet, ist natürlich bei verschiedenen Backmethoden auch ein verschiedener und beträgt zwischen 1 und 2 Procent vom Gewichte der Trockensubstanz; dieser Verlust ist hauptsächlich auf Rechnung der Umwandlung einer entsprechenden Menge Zucker in Kohlensäure und Alkohol bei der Brodteiggährung zu setzen. Hieraus ergiebt sich zugleich, daß die beim Backen verflüchtigte Alkoholmenge nur gering, etwa die Hälfte des Verlustes betragend, sein kann und es erklärt sich die Erfolglosigkeit der in großen Militärbäckereien angestellten Versuche, aus der Ansammlung jenes Alkohols einen Gewinn zu ziehen; die Kosten der Einrichtung und des Betriebes übersteigen den Werth des gewonnenen Alkohols.

Da der Verlust an trockener Substanz so gering ist, so ergiebt sich die Gewichtsmenge Brod, welche aus einem gegebenen Quantum Mehl gewonnen werden muß, hauptsächlich aus der in dem Brode zurückbleibenden Feuchtigkeitsmenge. Im Allgemeinen kann man die Ausbeute an Brod auf 125—130 Kilogr. von 100 Kilogr. Mehl rechnen. Ueber 45 Proc. darf der Feuchtigkeitsgehalt des Brodes nicht steigen, wenn es die der Verdaulichkeit und Haltbarkeit entsprechenden Eigenschaften haben soll.

Die bis jetzt bekannt gewordenen Analysen verschiedener Sorten Brod geben nur über die darin enthaltene Menge von Proteïnsubstanz, über den Gesammtgehalt an als verdaulich vorausgesetzter, stickstofffreier Substanz, über die Menge von Zellstoff, Fett, Salzen und Wasser, aber gerade darüber, worin sich Brod von Mehl unterscheidet, nur sehr ungenügende Auskunft. Ebenso unbefriedigend ist, was wir über die besondere Eigenthümlichkeit des Brodes, je nach den Getreidearten, aus denen es bereitet ist, chemisch aussagen können, wenn das, was wir

darüber wissen wollen, mehr ist als sich aus den ohnedies ja doch unsicheren Zusammensetzungs-Verschiedenheiten der betreffenden Getreidearten herleiten läßt.

Die Bevorzugtheit des Getreides vor allen anderen bekannten Erzeugnissen der Pflanzenwelt, sich zu eigentlichem Brode verbacken zu lassen, ist, wie wir gesehen haben, hauptsächlich von dem darin enthaltenen Kleber und dessen physikalischen Eigenschaften abhängig; es können daher Zusätze zum Brode, welche als wohlfeilere oder nahrhaftere Mehlsurrogate dienen sollen, nur in beschränktem Grade zur Anwendung kommen. Solche Zusätze sind selbstverständlich ganz unzulässig, wenn sie der Gesundheit schädliche Stoffe enthalten oder auch nur die Leichtverdaulichkeit des Brodes beschränken. Wozu allgemeine oder locale Hungersnoth drängen kann, darf für das unter gewöhnlichen Verhältnissen Erlaubte nicht maßgebend sein. Wenn es in nördlichen Ländern nicht zu den Seltenheiten gehört, daß die cellulosereiche, daneben allerdings auch amylum- und eiweißhaltige innere Birkenrinde mit verbacken wird, so sind dies abnorme Zustände, gegenüber denen, wo das Klima den Getreidebau begünstigt oder der Handelsverkehr der Noth vorbeugen kann. Alle bisherigen Versuche, das Mehl von Hülsenfrüchten zu einem nach Maßgabe des größeren Proteïnsubstanzgehaltes die Nahrhaftigkeit steigernden, dabei aber die Verdaulichkeit nicht beschränkenden Getreidemehl-Surrogate zu machen, haben ein unbefriedigendes Resultat gegeben. Beschränkt sich ein solcher Zusatz des Hülsenfruchtmehles auf wenige Procente vom Gewichte des zu verbackenden Getreidemehls, so ist er bedeutungslos; wird er reichlicher, so beeinträchtigt er den Wohlgeschmack und die sonstige Güte des Brodes. Kartoffeln täuschen sehr durch ihr Verhältniß zum Gehalte an trockener Substanz großes Volumen und verschlechtern das Brod, indem sie es wässeriger machen und den Proteïngehalt relativ vermindern.

Diejenige Methode der Weizenstärke-Fabrikation, wobei das mit Wasser angerührte Weizenmehl nicht einem sauren und theilweise fauligen Gährungsproceß unterworfen, vielmehr das Mehl nur mit Wasser ausgeknetet wird, bietet einen fast reinen Kleber als Nebenprodukt. Ein Kleber dieser Art läßt sich entweder unvermischt oder beliebigen Mengen von Getreidemehl zugesetzt, zu Nudeln (Macaronis) und zu eigentlichen Gebäcken verarbeiten, welche die Bedeutung eines proteïnreichen, resp. aus einer Proteïnsubstanz bestehenden Nahrungsmittels haben. Die Darstellung eines solchen Kleberbrodes oder Kleberzwiebacks ist mit keinen wesentlichen Schwierigkeiten verbunden und das Gebäck zeichnet sich, wenn es richtig bereitet ist, sowohl durch Wohlgeschmack, Lockerheit und Verdaulichkeit wie durch Conservirbarkeit aus. Man verarbeitet den Kleber entweder im frischen Zustande, also unmittelbar nach seiner Abscheidung aus dem Weizenmehle oder in der zur Aufbewahrung geeigneten trockenen Form, welche man nach dem bewährten Vorschlage Béron's erhält durch Zerzupfen in kleine Körner und Einwirkung eines trockenen Luftstromes von 40° C.

Aehnliche, jedoch was die zulässige Menge betrifft, beschränktere Ver-

wendbarkeit wie der aus Weizenmehl abgeschiedene Kleber hat das bei der Bereitung der Bierwürze aus dieser sich absetzende Gemisch unlöslicher Stoffe, der sogenannte Malzteig, bestehend aus Kleber, geronnenem Eiweiß, unveränderter Stärke und Cellulose. Nach den in Württemberg darüber angestellten Versuchen giebt der Malzteig, zu gleichen Theilen mit Getreidemehl verbacken, ein Brod, welches den in Theuerungszeiten herabgestimmten Anforderungen an gleichmäßige Güte besser entsprechen soll, als alle sonst versuchten Surrogate.

3. Pflanzencaseïn.

§. 278. Die dem Kleber des Getreides correspondirende Proteïnsubstanz in den Hülsenfrüchten ist zuerst von Einhof als ein besonderer Stoff erkannt worden. Er nannte sie animalisch-vegetabilische Materie der Hülsenfrüchte, und verfuhr zu ihrer Darstellung auf folgende Weise: Erbsen wurden in Wasser aufgequellt, darauf zu einem Brei zerquetscht, dieser mit Wasser angerührt und durch ein feines Sieb geschlagen; nachdem aus dem durchgelaufenen wässrigen Gemische sich zuerst reine, dann caseïnhaltige Stärke abgesetzt hatte, wurde die darüberstehende, vermöge suspendirter Caseïn-Partikelchen noch milchig-trübe Flüssigkeit abgegossen, und entweder durch Filtration nach vorausgegangenem reichlichem Wasserzusatze oder durch Erwärmen bis 60° geklärt. Die im ersten Falle auf dem Filter angesammelte Substanz hält Einhof für eine den Hülsenfrüchten eigenthümliche Verbindung. Sie zeigte sich pulverförmig, weiß, klebrig, knetbar, geschmack- und geruchlos, von saurer Reaction, welche durch Auswaschen nicht beseitigt werden konnte und nach Einhof's Meinung von chemisch gebundenem saurem phosphorsaurem Calcium herrühren sollte, in Alkohol leicht löslich, in Aether, fetten und ätherischen Oelen unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure löst den Stoff zu einer hellbraunen Flüssigkeit, woraus er wieder durch Wasser in zusammenklebenden Flocken gefällt wird. Mäßig starke Salpetersäure färbt ihn gelb, ohne ihn zu lösen. In Chlorwasser, Salzsäure, desgleichen in Essigsäure ist er löslich; beim Neutralisiren der Lösung durch Alkalien wird er wieder gefällt. In kaustischen Alkalien ohne Hülfe von Wärme gelöst, hinterläßt er eine beim Filtriren auf dem Filter bleibende schleimige Materie. Auch in neutralen und kohlensauren Alkalien, selbst in Kalkwasser ist er löslich, und wird aus diesen Auflösungen durch Säuren niedergeschlagen. Mit einer Auflösung von kohlensaurem Calcium in kohlensäurehaltigem Wasser übergossen, erhärtet er und verliert einen großen Theil seiner Löslichkeit in kohlensaurem Alkali. Hieraus leitet Einhof eine Erklärung für die bekannte Thatsache her, daß Hülsenfrüchte sich in hartem Brunnenwasser nicht weich kochen. Mit Wasser gekocht giebt er, gleich dem Kleber des Getreides, eine kleisterartige Auflösung, aus welcher beim Erkalten sich ein Theil gallertartig abscheidet; der in Auflösung bleibende Theil wird durch Galläpfeltinctur niedergeschlagen.

Braconnot's Untersuchung über denselben Gegenstand ergab in mehreren Beziehungen abweichende Resultate. Derselbe fand, daß nach dem Absetzen der Stärke aus dem Wasser, womit der Hülsenfruchtbrei durchgeseiht war, die von ihm Legumin genannte Substanz weder von selbst noch beim Kochen unlöslich wird, sondern aufgelöst bleibt, und erst beim Abdampfen der Flüssigkeit sich allmälig auf der Oberfläche in schleimigen durchscheinenden Häuten abscheidet. Der erst bei längerem Stehen niederfallende Theil ist grüngrau und röthet nicht Lackmus; mit Alkohol behandelt, löst dieser nur Chlorophyll daraus auf. In verdünnten organischen Säuren, wie Oxalsäure, Weinsäure, Apfelsäure ist er löslich; aus diesen und anderen Auflösungen wird er durch Mineralsäuren gefällt, indem sich eine in kaltem Wasser unlösliche, in heißem Wasser lösliche, beim Erkalten der heißen Lösung gelatinirende Verbindung mit der Mineralsäure bildet. Nach dem Verhalten des Legumins zu Säuren hält Braconnot dasselbe für ein vegetabilisches Alkali und glaubte sogar, dasselbe sei basisch genug, um die blaue Farbe gerötheten Lackmuspapiers wieder herzustellen. Das durch Salpetersäure gefällte, ausgewaschene, in kohlensaurem Ammonium wieder gelöste Legumin gab nach dem Verdunsten des überschüssigen Alkalis mit Alkohol einen kleisterartigen Niederschlag, den Braconnot für reines Legumin hielt, dessen alkalische Reaction aber wahrscheinlich von zurückgehaltenem Ammoniakgehalte herrührt. Die Auflösung des Legumins in einer Pflanzensäure wird nicht durch Alkohol gefällt. In reinen und kohlensauren Alkalien, selbst in sehr verdünnten, zeigte es sich leicht löslich, ebenso in Kalk- und Barytwasser. Letztere Auflösungen schäumen wie Seifenwasser; beim Kochen bilden sie ein Coagulum. Durch Zusatz einer Säure, welche mit der Erde ein schwer lösliches Salz bildet, z. B. Kohlensäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, fällt sogleich eine unlösliche Verbindung mit dem Erdsalze nieder.

Bei einer späteren Untersuchung über den Käsestoff der Milch erkannte Braconnot eine so nahe Uebereinstimmung des thierischen Caseïns mit dem Legumin, daß er beide Stoffe für identisch erklärte. Nachdem durch die Elementaranalyse die gleiche gewichtsprocentige Zusammensetzung derselben nachgewiesen war, trat auch Liebig der Braconnot'schen Ansicht bei und führte für das Legumin die Bezeichnung Pflanzencaseïn ein. Dieser Name bezeichnet jetzt aber nicht mehr eine einzelne Verbindung, sondern man unterscheidet drei verschiedene Pflanzencaseïne: das Legumin, das Conglutin und das einen Bestandtheil des Klebers ausmachende Gluten-Caseïn. In den meisten Eigenschaften haben diese Körper große Aehnlichkeit mit einander. In Wasser sind sie nur sehr wenig löslich, werden aber schon durch Gegenwart geringer Mengen Kali oder basischer oder saurer phosphorsaurer Salze leicht gelöst, aus welcher Lösung sie durch geringe Mengen Säuren oder, ähnlich dem thierischen Caseïn, durch Lab gefällt werden. Eigenthümlich ist ein nie fehlender Gehalt an Phosphorsäure, welche sich nicht von ihnen trennen läßt, sondern chemisch mit ihnen verbunden zu sein scheint. Auch in ihrer Zusammensetzung unterscheiden sie sich von einander; das Legumin enthält die geringste Menge Schwefel, das Conglutin die geringste Menge Kohlenstoff und die größte

Menge Stickstoff. Bei der Behandlung mit Schwefelsäure liefert das Gluten-Casein hauptsächlich Glutaminsäure, Legumin die meiste Asparaginsäure, Conglutin doppelt so viel von der ersteren als von der letzteren Säure.

§. 279. Das Legumin erhält man am einfachsten, indem man trockene Hülsenfrüchte mäßig fein pulverisirt, wiederholt mit kaltem Wasser auszieht und die erhaltene Lösung durch Absetzen sich klären läßt. Zweckmäßiger wendet man aber zum Ausziehen sehr verdünnte Kalilösung an, um dadurch der bald eintretenden Säuerung der Flüssigkeit vorzubeugen, wodurch die Lösung des Legumins verhindert wird. Die möglichst geklärte Lösung wird dann zur Fällung des Legumins mit sehr verdünnter Essigsäure (auch wohl Schwefel- oder Salzsäure) versetzt, wodurch sich dasselbe als flockiger Niederschlag abscheidet. Dieser wird auf einem Filter gesammelt, mit starkem Alkohol und zuletzt zur Entfernung des Fettes mit Aether gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Im getrockneten Zustande bildet das Legumin eine durchsichtige weiße oder grauweiße amorphe Masse, die sich leicht pulverisiren läßt. In Wasser löst es sich fast gar nicht, leicht dagegen in sehr verdünnten Alkalilösungen. Nach dem Kochen mit Wasser wird es auch in Alkalien und Säuren unlöslich. Von Essigsäure und sehr verdünnter Salzsäure wird es etwas gelöst. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rothbrauner Farbe. Mit verdünnter Schwefelsäure längere Zeit gekocht, liefert es Tyrosin, Leucin, viel Asparaginsäure und wenig Glutaminsäure. Aus alkalischen Lösungen werden durch Metallsalze Verbindungen dieser mit Legumin gefällt, welche in Wasser und meistens auch in verdünnten Alkalien unlöslich sind. In der Zusammensetzung zeigt das Legumin, je nach seiner Herkunft, geringe Verschiedenheiten. Im Durchschnitte enthält das Legumin aus Erbsen, Linsen und Wicken 51,48 Kohlenstoff, 7,02 Wasserstoff, 16,77 Stickstoff, 0,4 Schwefel und 24,33 Sauerstoff, dasjenige aus Bohnen 51,48 Kohlenstoff, 6,96 Wasserstoff, 14,71 Stickstoff, 0,45 Schwefel und 26,35 Sauerstoff.

Das Vorkommen des Legumins beschränkt sich nicht auf die Hülsenfrüchte, auch im Getreide, besonders im Hafer, ist es gefunden. Das Hafer-Legumin wurde von Johnston zuerst entdeckt und mit dem besonderen Namen Avenin belegt. Die Darstellung geschieht ähnlich wie bei dem Legumin, indem man zerkleinerten Hafer 12 bis 16 Stunden lang an einem kühlen Orte mit vielem Wasser eingerührt, stehen läßt, darauf die Flüssigkeit durch Leinen seiht und wiederholt durch Papier filtrirt, bis sie klar ist; der in dem Filtrate durch wenig Essigsäure hervorgebrachte Niederschlag wird in sehr verdünntem Ammoniak bei 50 bis 60° gelöst, durch Essigsäure wieder gefällt, durch Behandlung mit Alkohol und Aether von Fett befreit. In der Zusammensetzung zeigt dieser Stoff sehr geringe Abweichung von derjenigen des Legumins, in seinen Eigenschaften und Reactionen stimmt er aber so mit diesem überein, daß der Name Hafer-Legumin weit berechtigter ist, als der ihm von Johnston gegebene.

Das Conglutin findet sich besonders in den Lupinen und Mandeln

und wird aus diesen auf dieselbe Weise dargestellt wie das Legumin aus den Samen der Leguminosen. Im Ganzen unterscheidet es sich nur wenig vom Legumin; in Wasser löst es sich in etwas größerer Menge als jenes; durch Kochen mit Wasser wird es ebenfalls in Säuren und Alkalien unlöslich.

Das Gluten-Caseïn wurde schon beim Kleber als einer von den Hauptbestandtheilen dieses Stoffgemisches erwähnt. Es ist der von Taddei Zymom, von Berzelius unlösliches Pflanzenalbumin genannte Stoff. Man gewinnt es aus dem Kleber, indem man diesen wiederholt zuerst mit schwachem, später mit stärkerem Alkohol auszieht, so lange noch etwas gelöst wird. Der Niederschlag wird in kalter, verdünnter, 3procentiger Kalilösung gelöst; aus dieser Lösung fällen Essigsäure oder Schwefelsäure das Caseïn in dichten käsigen Flocken, die nach dem Auswaschen mit Wasser successive mit Alkohol, Aether und wieder Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet werden. Aus Roggen gewinnt man das Caseïn, indem man das Roggenschrot mit schwacher Kalilauge auszieht und den aus der Lösung durch Essigsäure gefällten Niederschlag auf die eben angegebene Weise reinigt. Die Caseïne verschiedener Pflanzen zeigen gewisse Unterschiede, besonders in ihrem äußeren Verhalten. Das Weizen-Caseïn bildet, mit Alkohol entwässert, eine lockere, erdige, weiße, nicht hornartige Masse von schwach grauer Farbe; im wasserhaltigen Zustande getrocknet ist es dagegen hornartig, zähe und bräunlich gelb. Das Caseïn des Roggens färbt sich nach dem Befeuchten mit Wasser bald dunkel, und verwandelt sich allmälig in eine dunkelbraune hornartige Masse. — In Wasser ist das Gluten-Caseïn ganz unlöslich; bei längerer Behandlung mit demselben geht es in eine in Säuren und Alkalien unlösliche Modification über; sofort geschieht dies beim Kochen mit Wasser. In Essigsäure und Weinsäure löst es sich nur wenig, leicht dagegen, wenn es mit anderen Kleberstoffen gemischt ist. Sehr verdünnte Kalilauge löst das Caseïn leicht zu einer klaren, bräunlich-gelben Flüssigkeit, die sich an der Luft trübt und allmälig zersetzt. Die alkalische Lösung wird durch Metallsalze gefällt. Beim Kochen mit Schwefelsäure, die mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, löst sich das Caseïn zu einer klaren, dunkelbraunen Flüssigkeit; bei längerem Kochen mit der Säure entstehen neben Leucin und Tyrosin größere Mengen von Glutaminsäure und weniger Asparaginsäure.

Dürfen wir annehmen, daß in den Hülsenfrüchten neben dem Legumin nur geringe Mengen anderweitiger Proteïnsubstanzen, überhaupt stickstoffhaltiger Verbindungen enthalten seien, so geben die auf die Hülsenfrüchte bezüglichen Stickstoffprocente in der pag. 522 enthaltenen Tabelle zugleich einen Ausdruck für den Legumingehalt. Das relative Verhältniß desselben zu den übrigen näheren Bestandtheilen bei den wichtigsten Repräsentanten dieser Pflanzenfamilie unter den landwirthschaftlichen Culturprodukten ist aus nachstehenden Analysen verschiedener Hülsenfrüchte ersichtlich.

Bezeichnung der Samen	Legumin und Eiweiß	Stärke und Dextrin	Fett	Hülsen und sonstige Pflanzenfaser	Asche	Wasser	Analytiker
Gelbe Erbsen aus dem Elsaß (Pisum sativum) . . .	23,9	59,6	2,0	3,6	2,0	8,9	Bousſingault
Tiſcherbſen aus Wien . .	24,24	—	—	6,70	2,75	13,42	Horsford
Felderbſen aus Schottland .	24,25	—	3,3	—	2,52	11,94	Anderſon
Felderbſen aus Sachſen . .	20,10	—	—	6,52	2,70	15,23	Kratz
Strauchbohnen aus dem Elsaß (Phaseolus vulgaris) . .	26,9	48,8	3,0	2,8	2,5	15,0	Bousſingault
Stangenbohnen aus dem Elsaß (Phaseolus vulgaris) . .	24,4	51,5	1,5	3,0	3,6	16,0	"
Feldbohnen aus dem Elsaß (Vicia faba)	31,9	47,7	2,0	2,9	3,0	12,5	"
Feldbohnen aus Schottland .	27,05	—	1,58	—	3,12	12,6	Anderſon
Linſen aus dem Elsaß (Ervum Lens)	25,5	55,7	2,5	2,1	2,2	12,5	Bousſingault
Linſen aus Schottland . .	24,25	—	1,78	—	2,7	12,5	Anderſon
Linſen aus Wien	26,33	—	—	2,0	2,3	13,0	Horsford
Wicken aus dem Elsaß (Vicia sativa)	27,3	48,9	2,7	3,5	3,0	14,6	Bousſingault
Wicken aus Schottland . .	28,57	—	1,3	—	2,5	9,0	Anderſon
Gelbe Lupinen aus Möglin (Lupinus luteus) . . .	36,28	26,53	6,33	12,74	3,80	14,32	Eichhorn
Weiße Lupinen aus Möglin (Lupinus albus) . . .	33,57	32,45	8,85	8,91	2,97	13,25	"
Weiße Lupinen aus Frankreich	38,3	26,2	7,9	14,6	2,8	10,2	Peligot

VII. Die humusartigen Körper.

§. 280. Nachdem wir uns bisher mit den verſchiedenartigſten organiſchen Verbindungen, beſonders den in den Pflanzen vorkommenden, und ihren Zerſetzungsprodukten beſchäftigt haben, wird es, dem Zwecke dieſes Buches entſprechend, angemeſſen ſein, die in der Ueberſchrift genannten Körper ihrer großen Bedeutung für das Pflanzenwachsthum wegen in einem beſonderen Abſchnitte zu behandeln. Sie ſind alle natürliche Zerſetzungsprodukte organiſcher Subſtanzen, allein unſere Kenntniß

ihrer chemischen Constitution ist noch so gering, daß ihnen bis jetzt noch keine Stellung im System angewiesen werden konnte. Die ältere Chemie zählte sie den organischen Säuren zu, trotzdem manche dieser Stoffe durchaus indifferent sind. Humusartige Stoffe nennen wir sie, weil sie die wesentlichen Bestandtheile des Humus, d. i. desjenigen Gemengtheiles der Ackererden und sonstigen Bodenarten sind, welcher, von allerlei organischen Resten herstammend, sich dem Auge durch seine dunkle Färbung zu erkennen giebt. Damit ist aber keineswegs gesagt, daß der Collectivbegriff „Humus" nur bräunlich oder schwärzlich gefärbte Ueberreste verwester oder vermoderter organischer Stoffe umfassen soll — denn es würden ja sonst z. B. die Bestandtheile des weißfaulen Holzes von jenem Begriffe auszuschließen sein, was aber durchaus unzulässig ist —; sondern es ist damit nur ausgedrückt, auf welche Weise wir von der unmittelbaren Wahrnehmung des Bodenmischungsverhältnisses zu dem vorläufig ganz allgemeinen und unbestimmten Begriffe „Humus" gelangt sind. Unsere Kenntniß von diesen Stoffen ist noch sehr unbefriedigend, namentlich was die für uns gerade wissenswürdigsten Beziehungen derselben als Bodengemengtheile oder überhaupt zur Pflanzenernährung betrifft. Demungeachtet ist es für den wissenschaftlich gebildeten Landwirth unerläßlich, sich von allem demjenigen genau und vollständig zu unterrichten, was vom chemischen Standpunkte aus bisher geschehen ist, um über jene eben so räthselhaften als in landwirthschaftlicher Beziehung höchst wichtigen Verbindungen Licht zu verbreiten.

Was zunächst den Namen betrifft, so knüpft sich daran das Geschichtliche der allmäligen schärferen Begriffsentwickelung. Man gebrauchte zuerst den Ausdruck Dammerde, um damit überhaupt die obere fruchtbare Schicht der Ackererden, das Gemenge verschiedener sandiger und erdiger Stoffe mit organischen Ueberresten zu bezeichnen, woraus die Gewächse den vorzüglichsten Theil ihrer dem Boden entstammenden Nahrung entnehmen. Später, nachdem man die schwarzbraune pulverförmige Substanz, welche im Boden aus den organischen Ueberresten entsteht, als besonderen und der Ackerkrume im Gegensatze zum sterilen Untergrunde charakteristischen Bodengemengtheil unterscheiden gelernt hatte, wurde diese im engeren Sinne Dammerde, auch Moder, Moderstoff benannt. Um Verwechselungen zu vermeiden, wurde nach dem Vorschlag von Einhof und Thaer zuerst der Ausdruck Humus eingeführt. Es ist gewiß diesen Männern nicht in den Sinn gekommen, damit auszudrücken, daß der so benannte Stoff eine bestimmte chemische Verbindung sei, sondern der Name hat eine ähnliche collective Bedeutung wie etwa der Ausdruck: Sand, worunter man ja bekanntlich nicht Kieselsäure, sondern allerlei Mineraltrümmer versteht, welche von ähnlicher Größe und mechanischer Beschaffenheit sind wie die den Hauptgemengtheil des gewöhnlichen Sandes bildenden Quarzkörner. Die Wahrnehmung der großen Verschiedenheit, welche der Humus nach seinem Ursprunge, seinen Eigenschaften und seiner Bedeutung für den pflanzlichen Ernährungsproceß zeigt, macht es nothwendig, milden oder auflöslichen, oxydirten, sauren, verkohlten, harzigen, adstringirenden, thierischen Humus zu unterscheiden,

auf welche Unterschiede wir später noch besonders zurückkommen werden. Indem die landwirthschaftlichen Schriftsteller bei ihren Untersuchungen über das Verhältniß der Ernten zum Dünger die Zersetzungsprodukte des letzteren als die bei der Pflanzenernährung hauptsächlich in Betracht kommenden Bodenbestandtheile ansahen, übertrugen sie auf diese den Begriff des Humus, und so verbreitete sich unter den Landwirthen die verkehrte Vorstellung, als ob Humus und Pflanzennahrung indentische Begriffe seien. In ein neues Entwickelungsstadium trat die Lehre vom Humus, als Braconnot, de Saussure und namentlich Sprengel ausführliche chemische Untersuchungen über die Zusammensetzung und Eigenschaften der humusartigen Bodenbestandtheile unternahmen. Sie fanden, daß in allen Humusarten ein in Alkalien auflöslicher Stoff enthalten sei, welcher eben wegen dieser Eigenschaft, sich mit Alkalien und anderen basischen Oxyden zu verbinden, Humussäure genannt wurde. Bei Gelegenheit seiner mit den damaligen Hülfsmitteln der Wissenschaft ausgeführten Arbeiten über die humusartigen Salze erkannte Sprengel ganz richtig die Fähigkeit aller humushaltigen Erdgemische, das Ammoniak zu binden, und erwarb sich ein großes Verdienst, indem er auf die Benutzung dieser Eigenschaft zum Zweck der Düngerbereitung aufmerksam machte. Nirgends hat er die ihm später öfter untergeschobene Behauptung aufgestellt, daß die Humussäure oder eines ihrer Salze das eigentliche Material zur Hervorbringung der in den Pflanzen entstehenden organischen Kohlenstoffverbindungen abgebe, sondern er weist ihr nur, mit Bezug auf ihr Verhalten zu dem unorganischen Pflanzennahrungsstoffe, eine den pflanzlichen Ernährungsproceß vermittelnde Stelle an. Ueber die physikalischen Eigenschaften der Humusstoffe stellte Schübler lehrreiche Versuche an; de Saussure ermittelte ihr chemisches Verhalten zur atmosphärischen Luft. Erst nachdem Berzelius die Quellsäure und Quellsatzsäure entdeckt hatte, und durch Boullay und Malaguti die aus der Einwirkung wässeriger Säuren auf den Zucker entstehenden humusartigen Verbindungen genauer bekannt geworden waren, wurden die natürlichen Humusstoffe als Gemenge von sehr verschiedenartigen, zum Theil mit den künstlichen Zersetzungsprodukten organischer Körper identischen Verbindungen erkannt, und besonders Mulder hat durch eine sehr umfangreiche und mühevolle Arbeit werthvolle Beiträge zur Kenntniß von der Zusammensetzung und den Eigenschaften dieser Stoffe geliefert. Daß diese Untersuchungen bis jetzt zu keinem befriedigenden Abschlusse geführt haben, liegt in der Natur der Sache, d. h. in der großen Schwierigkeit des Gegenstandes, begründet, indem alle hierher gehörigen Verbindungen vielfach in einander übergehen, keine einzige krystallinisch oder sonst scharf charakterisirbar ist, und überhaupt alle sicheren Kriterien dafür fehlen, daß wir es mit einer einzelnen Verbindung, nicht mit einem Gemenge mehrerer Körper zu thun haben.

§. 281. Was das Vorkommen der Humusstoffe in der Natur betrifft, so kann man fast sagen, es sei ein so allgemeines und weit verbreitetes wie die organische Schöpfung selbst, aus deren abgestorbenen und noch fortdauernd der Verwesung anheimfallenden Ueberresten sie

hervorgehen. Es erzeugt zwar nicht jede Art der sogenannten freiwilligen Zersetzung organischer Körper Humusstoffe, indem sich statt dieser gasförmige oder krystallinische oder anderweitige Produkte bilden, welche weit davon entfernt sind, den humusartigen Verbindungen anzugehören; aber in den seltensten Fällen möchte die endliche Entstehung der letzteren ganz ausgeschlossen sein, und außerdem sind die zur vorwaltenden Humuserzeugung hinwirkenden Bedingungen zum großen Theile mit denen identisch, oder wenigstens nahe übereinstimmend, welche der Entwickelung der Pflanzenwelt zum Grunde liegen. Daher, und weil unter den organischen Körpern hauptsächlich der abgestorbene Pflanzenorganismus zu jenem Zersetzungsprocesse geneigt ist, sind die verschiedenartigsten Pflanzenstandorte Herde der Entstehung und Ansammlung humusartiger Materien. Dies bestätigt sich von dem nackten Felsen an, welcher sich zuerst mit Flechten überkleidet, um durch ihre und ihrer verwesenden Ueberreste Vermittelung nach und nach immer vollkommneren und umfangreiche Lebensbedingungen in Anspruch nehmenden Gewächsen als Standort dienen zu können, bis zu den Sumpfgewächsen hin, welche frei im Wasser schwimmend beim Abschluß jeder Vegetationsperiode zu Boden sinken, und so in jedem Jahre eine neue Torf- oder Moderschicht bilden, Schichten, welche sich übereinander häufend zuletzt über die Oberfläche des Wassers emporwachsen, und nun ganz anderen Vegetationsverhältnissen als Grundlage dienen. In gleicher Weise sehen wir den Blätterabfall der Bäume allmälig zu einer Humusschicht werden, welche sich theils mit der ursprünglichen unorganischen Bodenunterlage mengt, theils sie in mehr oder minder mächtigen Lagern überdeckt. Ueberall, wo es durch natürliche Verhältnisse bedingt ist oder wo es durch künstliche Mittel gelingt, humusleeren Bodenflächen eine Vegetation zu entlocken, erzeugt diese durch ihren Blätterabfall, durch ihre abgestorbenen Stengel und Wurzeln ein Material, woraus humusartige Gemenge entstehen. So wird der sterile Sand, in welchem kaum Spuren verbrennlicher Substanz nachzuweisen waren, allmälig mit einer Humusschicht bedeckt, wenn es erst gelungen ist, eine Waldvegetation auf ihm so weit zu entwickeln, daß die heranwachsenden Bäume eine geschlossene Pflanzendecke bilden, welche den Boden gehörig beschattet und ihn den austrocknenden Wirkungen der Sonnenstrahlen und des Windes entzieht. Dasselbe erreichen wir durch Berieselung, welche den humuslosesten Sand bald zu einer heuergiebigen Wiese umschafft.

Daß es vorzugsweise abgestorbene Pflanzentheile seien, welche zur Erzeugung von Humus beitragen, wurde bereits bemerkt. Unter den näheren Bestandtheilen des Pflanzenkörpers steht als humusbildendes Material der Zellstoff, d. h. die Substanz der Zellwandungen und ihrer Verdickungsschichten, obenan, und zwar nicht nur vermöge seiner überwiegenden Menge unter den die trockene Substanz der meisten Gewächse zusammensetzenden organischen Verbindungen, sondern auch vermöge seiner besonderen Neigung, humusartige Zersetzungsprodukte zu liefern. An ihm hat man daher bis jetzt auch vorzugsweise diese Art der Zersetzung, wie sie in der Natur vor sich geht, verfolgen können. Das instructivste

Beispiel hierzu bietet uns vermoderndes Holz, da dasselbe, ähnlich wie bei seiner Verkohlung, durch den Vermoderungsproceß in den allgemeinen Structurverhältnissen keine wesentlichen Veränderungen erleidet, und daher in den einzelnen Holzzellen und ihren Verdickungsschichten selbst durch mikroskopische Beobachtung alle Uebergänge bis zur vollendeten Humificirung beobachtet werden können. Je lockerer das Zellgewebe verwesender Pflanzentheile, je dünnwandiger die Zellen und je größer die relative Menge der übrigen Bestandtheile außer der Zellsubstanz, um so rascher verschwindet bei der Verwesung oder Vermoderung die organische Structur, indem diese theils durch die Zersetzungsprodukte der übrigen Stoffe verdeckt, theils auch der Zellstoff selbst unter dem Einflusse der durch die Gegenwart jener Stoffe modificirten Humificirung vollständiger und schneller zerstört wird. Daher erkennen wir so häufig nicht nur an gewöhnlichem vermodertem Holze, sondern selbst an Baumstämmen in der Braunkohle und der Steinkohle noch deutlich die Holzstructur mit allen ihren Formelementen, dagegen in ganz jungem Torfe oder im Humus der Ackererde entweder nur einzelne von mehr holzigen Pflanzentheilen herrührende zellige Ueberreste oder nichts Derartiges. Ueber die Betheiligung anderer Pflanzenstoffe und der thierischen Substanzen an der Humusbildung läßt sich nichts Bestimmtes aussagen, außer auf Grund der Analogie nach den Beobachtungen, welche über die künstliche Entstehung humusartiger Stoffe vorliegen. Hiernach ist es allerdings sehr wahrscheinlich, daß unter geeigneten Bedingungen die meisten organischen Verbindungen, einige leichter als andere, zu dem in der Natur sich erzeugenden Humus ihren Beitrag liefern; von manchen, z. B. den Gerbstoffen, ist es sogar mit Gewißheit anzunehmen, daß sie in der Regel diese Art der Zersetzung erleiden, während umgekehrt bei den sauerstoffärmeren organischen Körpern, z. B. den Fetten und ätherischen Oelen, nicht einmal eine künstliche Umwandlung in humusartige Verbindungen gelungen ist.

Die Bedingungen der Entstehung des Humus sind sehr mannigfaltig; sie lassen sich am einfachsten unterscheiden in diejenigen, welche ohne unser Zuthun oder ohne gewaltsame chemische Mittel vor sich gehen — Humusbildung auf dem Wege der Selbstentmischung organischer Körper —, und in solche, welche durch Einwirkung von höheren Temperaturgraden, Säuren, Alkalien ꝛc. überhaupt durch kräftige rein chemische Aktionen hervorgebracht werden — künstliche Humusbildung. — Es bedarf wohl kaum einer besonderen Erwähnung, daß für den agronomischen Standpunkt die erstere Art der Entstehung des Humus das wichtigste Interesse darbietet; leider aber ist uns das Nähere über jenen Vorgang noch so gut wie ganz unbekannt: denn wenn man auch dem Gegenstande wiederholt die größte Aufmerksamkeit zuwandte, so war es doch bis jetzt nicht möglich, auch nur einen einzigen von den vielerlei Verwesungs-, Vermoderungs- oder Fäulnißprocessen, wodurch humusartige Stoffe entstehen, genauer zu verfolgen. Die Schwierigkeit liegt theils in der großen Complication von Stoffen und der auf diese wirkenden äußeren Bedingungen, welche mannigfaltig modificirt in dem einen oder anderen Falle zusammenwirken, theils

darin begründet, daß die einzelnen aus dem Zersetzungsproceſſe hervorgehenden humusartigen Stoffe ſo vielfach in einander übergehen, durchaus unkryſtalliſirbar ſind, und überhaupt ein Verhalten darbieten, welches ihre ſichere Trennung und ſcharfe Charakteriſirung unmöglich macht. Dazu kommt noch, daß bei einer großen Zahl jener Zerſetzungsvorgänge lebende mikroſkopiſche Organismen mitwirken oder wohl gar das eigentliche Agens derſelben ſind, wie z. B. beim Holzſchwamme, dem Trockenmoder und der Weißfäule des Holzes, während in anderen Fällen der Humificationsproceß ſeinen bedingenden Urſachen nach einen mehr rein chemiſchen Charakter hat und endlich beiderlei Bedingungen neben einander vereinigt vorkommen können. Aehnlich wie bei der Pektin-, Milchſäure-, Butterſäure- ꝛc. Gährung haben wir auch bei den verſchiedenen Arten der freiwilligen Humusbildung zu unterſcheiden zwiſchen den das Zerſetzungsprodukt liefernden Materialien, den die Zerſetzung anregenden Fermenten und den mitwirkenden äußeren oder begleitenden Bedingungen. Betrachten wir vorläufig nur den Pflanzenzellſtoff als jenes Material, ſo läßt ſich an ihm leicht nachweiſen, daß er um ſo weniger zur Humification oder ähnlichen Zerſetzungen geneigt iſt, je weniger ihm eiweißartige und andere Stoffe beigemengt ſind, welche ihrer chemiſchen Natur nach ſich zu Zerſetzungsfermenten qualificiren, oder Stoffgemiſche, welche bereits ſelbſt in Zerſetzung begriffen ſind. Die Erfahrung hat gelehrt, daß Holz um ſo mehr der Verweſung und Vermoderung widerſteht, je mehr es ſeiner Zuſammenſetzung nach als reine Holzfaſer angeſehen werden kann. Man fällt daher die Bäume, deren Holz der Vermoderung widerſtehen ſoll, zu einer Zeit, wo am wenigſten Saftbeſtandtheile darin enthalten ſind; man zieht das an ſolchen Beimengungen ärmere Kernholz dem Splinte vor; man entzieht dem Holze dadurch, daß es längere Zeit im Waſſer liegt, jene Beimengungen; oder die letzteren werden durch Metallſalze, durch die Beſtandtheile des Rauches und überhaupt durch fäulnißwidrige Mittel in einen Zuſtand verſetzt, welcher ſie verhindert, als Fermente zu wirken. Umgekehrt ſehen wir den Verweſungs- oder Vermoderungsproceß um ſo raſcher fortſchreiten, je vollſtändiger diejenigen Bedingungen vorhanden ſind, unter welchen dergleichen Fäulnißfermente auf die Holzfaſer einwirken können. Das Stroh, welches auf unſeren Dächern eine Reihe von Jahren der Zerſetzung widerſteht, wird im Dünger binnen wenigen Wochen ſo weit zerſtört, daß es einer humusartigen Materie gleicht. Durchſchichtung feuchter Sägeſpäne mit animaliſchem Dünger oder Begießen derſelben mit Miſtjauche, bewirkt, daß dieſelben zu einer moderähnlichen Maſſe, zu einer Art Holzerde werden, in welcher das Mikroſkop nur Spuren der ehemaligen zelligen Structur erkennen läßt. Ueberall, wo uns die Aufgabe vorliegt, in Erdarten mit vorwaltenden organiſchen Gemengtheilen den geſammten Zerſetzungsproceß der letzteren zu fördern, um nicht nur die Humification zu vollenden, ſondern auch den ſchon gebildeten Humus zu fortgeſetzter Verweſung anzuregen, erreichen wir dieſen Zweck am ſicherſten durch Beimiſchung von Miſt und ähnlichen faulenden oder fäulnißbegierigen Subſtanzen. Dieſe oft nicht hinreichend gewürdigte Bedeutung des animaliſchen Düngers im

Vergleiche mit anderen Düngstoffen, welche ihn ersetzen sollen, wird unsere Aufmerksamkeit später noch besonders in Anspruch nehmen.

Die bei der Humusbildung mitwirkenden äußeren oder begleitenden Bedingungen beziehen sich hauptsächlich auf Feuchtigkeit, Temperatur, Abschluß oder Gegenwart von atmosphärischer Luft und die physikalisch-chemische Beschaffenheit der erdigen und sonstigen unorganischen Stoffe, welche neben den in Zersetzung begriffenen organischen Substanzen als Gemengtheile vorhanden sind. Was die Zersetzungsprodukte betrifft, welche je nach der Wirkung jener Bedingungen sich bilden, so sind außer den humusartigen Stoffen besonders die freiwerdenden Gasarten zu berücksichtigen. Liebig unterscheidet in Bezug auf die Holzfaser drei in ihren Resultaten verschiedene Zersetzungsweisen: die eine, welche vor sich geht im befeuchteten Zustande, bei freiem und ungehindertem Zutritte der Luft; die zweite bei Abschluß der Luft; und die dritte, wenn die Holzfaser, mit Wasser bedeckt, sich in Berührung befindet mit faulenden, organischen Stoffen. Diese Unterscheidung hat einen gewissen theoretischen Werth, genügt aber praktisch schon darum nicht, weil die wirklichen Vorgänge in der Natur viel zu complicirt sind, als daß sie durch eine solche theoretische Ausführung und Schematisirung erläutert würden. Die von Liebig eingeführten Ausdrücke „Verwesung" und „Vermoderung" dürfen unbedenklich beibehalten werden; danach haben wir unter Verwesung diejenige Zersetzung organischer Substanzen zu verstehen, welche bei ungehindertem Luftzutritte stattfindet. Der Ausdruck Vermoderung bezieht sich dann auf alle bei beschränktem Luftzutritte sowie unter Wasser vor sich gehende Zersetzungsprocesse. Selbstverständlich müssen die bei beiderlei Processen entstehenden Produkte verschiedener Art sein.

§. 282. Der den Verwesungsproceß charakterisirende Oxydationsvorgang giebt sich durch Absorption von Sauerstoffgas und durch Abscheidung von Kohlensäure und Wasser zu erkennen. Diese Oxydation ist keineswegs vollendet, nachdem die Pflanzenfaser in Humus verwandelt ist, sondern auch der letztere ist ihr fortgesetzt unterworfen und verschwindet daher nach und nach gänzlich, wenn die entsprechenden Bedingungen vorhanden sind, z. B. in der oberen, mäßig feuchten Schicht der Bodenarten. Leider fehlt es uns an umfangreichen und mit den neueren Hülfsmitteln der Wissenschaft ausgeführten Versuchen über diesen so höchst wichtigen Gegenstand. Nach den zu Anfang dieses Jahrhunderts gemachten Beobachtungen von de Saussure blieb frisches und eben erst entrindetes Eichenholz im Sonnenlichte und in einer Atmosphäre von Stickstoffgas oder unter Wasser weiß, wogegen es sich sofort dunkel färbte, wenn das Sonnenlicht auf dasselbe wirkte, während es von gewöhnlicher Luft umgeben war. Die Entstehung einer an Kohlenstoff relativ reicheren Verbindung leitet de Saussure davon ab, daß das Holz, indem es eine kleine Menge seines Kohlenstoffs durch Oxydation verliert, zugleich in beträchtlicheren Verhältnissen Sauerstoff und Wasserstoff in Form von Wasser verliert. Er suchte noch genauer den Einfluß des Sauerstoffgases auf das abgestorbene Holz durch folgenden Versuch zu ermitteln: 15,29 Gramm Sägespäne von Eichenholz, deren Feuchtigkeitsgehalt genau

bestimmt war, wurden mit Wasser angerührt und blieben fünf Wochen lang in Berührung mit der unter einer Glocke befindlichen und durch Quecksilber abgesperrten atmosphärischen Luft. Es fand sich darauf das Volumen der Luft nicht verändert, aber 198 Kubikcentimeter Kohlensäuregas statt eines gleichen Volumens verschwundenen Sauerstoffgases. Dieselben Sägespäne wurden dann, unter sonst gleichen äußeren Bedingungen wie innerhalb der Glocke, der freien Luft ausgesetzt und nach 3 Wochen auf denselben Grad der Trockenheit wie vor der Anfeuchtung gebracht; es fand sich eine Verminderung ihrer trockenen Substanz von 0,796 Gramm. Von diesem verschwundenen Gewichte berechnet de Saussure nach Maßgabe der freigewordenen Kohlensäure 0,159 Gramm für Kohlenstoff und das Uebrige als Wasser. In Uebereinstimmung mit dieser verhältnißmäßig größeren Abscheidung der Elemente des Wassers fand er in der an der Oberfläche entstandenen dunkelbraun gefärbten Kruste einen relativ größeren Kohlenstoffgehalt als in dem ursprünglichen Holze. Die bei der Weißfäule des Holzes, im Innern des Stammes bei Abschluß der Luft, stattfindenden Veränderungen schreibt er dem Verluste der nach seiner Meinung kohlenstoffreicheren Extractivstoffe zu. Auch stellte er besondere Versuche über die Beziehung der durch Wasser extrahirbaren Bestandtheile des Holzes zu der Verwesung des letzteren an und fand, daß das Sauerstoffgas auf ein seiner Extractivstoffe beraubtes Holz eine geringere Wirkung als auf das unausgelaugte ausübt. Liebig erklärt den Umstand, daß neben der bei der Verwesung frei werdenden Kohlensäure immer zugleich Wasserstoff und Sauerstoff nach dem Verhältniß der Zusammensetzung des Wassers abgeschieden werden, durch die Annahme: es werde nicht der Kohlenstoff, sondern der Wasserstoff auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffs oxydirt und die Kohlensäure stamme von den Elementen des Holzes. Ueber die Veränderungen von Eichenholz geben folgende von Meyer und Wilt gefundenen Zahlen Auskunft. Dieselben fanden in 100 Theilen

		an der Luft verfaultem Eichenholz	
	frischem Eichenholz	hellbraun	dunkelbraun
Kohlenstoff	49,9—50,4	53,6	56,2
Wasserstoff	6,0— 6,2	5,2	4,9
Sauerstoff und Stickstoff	43,6—44,0	41,2	38,9.

Vermodertes Eichenholz enthält dagegen nach Liebig 47,6 Kohlenstoff, 6,2 Wasserstoff, 44,9 Sauerstoff und 1,3 Asche. Diese Zahlen zeigen uns, daß bei der Zersetzung an der Luft mehr Wasserstoff ausgeschieden wird, so daß kohlenstoffreichere Produkte entstehen, während unter Wasser im Verhältniß zum Wasserstoff mehr Kohlenstoff ausgeschieden war. Da der Humus unter den seiner fortgesetzten Verwesung günstigen Bedingungen nach und nach vollständig verzehrt, d. h. in gasförmige Verbindungen (bei der Verwesung wahrscheinlich nur Kohlensäure und Wasser) verwandelt wird, so läßt sich daraus mit Sicherheit folgern, daß bei dieser fortgesetzten Verwesung die Ausscheidung von Kohlenstoff in Form von Kohlensäure hinter der Oxydation des Wasserstoffs nicht zurückbleibe, sondern vielmehr der Kohlenstoff selbst an der Oxydation

sich betheilige. — Zu den vorzüglichsten den Verwesungsproceß fördernden Ursachen außer denjenigen, welche das Hinzutreten der atmosphärischen Luft und die Entfernung der gebildeten Kohlensäure gestatten, gehört ein großes Maß von Feuchtigkeit, Wärme und die Gegenwart von alkalischen Substanzen. Im vollkommen trockenen Zustande erhält sich die Pflanzenfaser, gleichwie die meisten organischen Stoffe, selbst in reinem Sauerstoffgase unverändert. Indessen ist schon die aus der Atmosphäre aufgenommene Feuchtigkeit genügend, einen langsamen Zersetzungsproceß zu gestatten. Nach den Wahrnehmungen, welche Bodenarten von nur mäßig feuchter oder mehr trockener Beschaffenheit darbieten, sofern in ihnen nämlich die organischen Reste rascher verschwinden und demgemäß auch eine unvollkommenere Ansammlung von Humus stattfindet als in feuchterem Boden muß man schließen, daß ein geringes Maß von Feuchtigkeit der fortgesetzten Verwesung des bereits gebildeten Humus günstiger ist oder der Verwesungsproceß unter diesen Bedingungen gleich von vornherein einen Verlauf nimmt, wobei überhaupt keine humusartigen Zersetzungsprodukte sich bilden, sondern der Kohlenstoff der organischen Substanz in gleichem Verhältniß wie der Wasserstoff oxydirt wird. Hiermit scheint die andere Beobachtung im Widerspruch zu stehen, daß einzelne Partien animalischen Düngers oder Holztheile, Stücke torfigen Moders u. dgl. gerade in trockenem Boden oft Jahre lang fast unverändert liegen bleiben, während dasselbe unter fast gleichen Bedingungen in feuchtem Boden nicht geschieht; auch die verhältnißmäßig reichliche Ansammlung von Humus in trockenem Haideboden ist dahin zu rechnen. Diese Anomalie erklärt sich theils aus dem Umstande, daß größere zusammenhängende Stücke animalischen Düngers durch einen gewissen Grad der Austrocknung ihre ursprüngliche schwammartig lockere, der Einwirkung der Feuchtigkeit und der Luft zugängliche Beschaffenheit verlieren, sie gehen in einen verdichteten trockenen Zustand über, welcher sie chemisch unthätig macht, ähnlich wie es trockener Leim im Gegensatze zu aufgeweichtem ist und tragen vermöge ihres physikalischen Verhaltens dazu bei, den Boden in ihrer Umgebung über dasjenige Maß hinaus trocken zu machen, wobei eine raschere Verwesung noch möglich ist. Dasselbe gilt von Torf- oder Moderstücken, welche, nachdem sie einmal ausgetrocknet sind, das in dieser Form aufgenommene Wasser leicht wieder verlieren und den Boden, welchem sie beigemengt sind, in einen der allzugroßen Abtrocknung günstigen Zustand versetzen. Bei der Haideerde kommt noch dazu, daß der chemische Charakter ihrer Gemengtheile der Verwesung einen größeren Widerstand leistet. — Daß Wärme den Verwesungsproceß unterstützt, ist schon nach allgemeinen chemischen Grundsätzen zu erwarten, wird aber noch besonders durch die Erfahrung im Großen vielfach bestätigt, wenn wir den Einfluß des Klimas beobachten, wie er sich unter übrigens gleichen Bedingungen geltend macht: bei derselben Menge verwesender und jährlich neu hinzukommender organischer Substanz bei ähnlichen Boden- und Feuchtigkeits-Verhältnissen finden wir in dem wärmeren Klima oder bei benachbarten Orten in der wärmeren Lage (z. B. bei einem Berge am Südabhange), die geringere Ansammlung von Humus, so daß z. B. eine Torfbildung

in den Tropen nach Bouſſingault ganz unbekannt iſt. Ebenſo ſehen wir auf unſeren Feldern den untergepflügten Dünger, im Walde den Laubabfall während der wärmeren Jahreszeit raſch verſchwinden, während er vom Herbſt bis zum Frühjahr kaum eine Veränderung erlitten zu haben ſchien. Da geringere Feuchtigkeit und Wärme des Bodens ſich gegenſeitig unterſtützen und beide durch Lockerung befördert werden, ſo muß die mechaniſche Bearbeitung des Bodens zur raſchen Verweſung der organiſchen Reſte weſentlich beitragen und daher inſofern befruchtend wirken, als die Verweſungsprodukte oder die bei der Verweſung frei gewordenen Pflanzennahrungsſtoffe den Gewächſen zu Gute kommen. Was endlich die Gegenwart alkaliſcher Subſtanzen in Bezug auf ihre Betheiligung am Verweſungsproceſſe betrifft, ſo iſt es vorzugsweiſe das kohlenſaure Calcium, welches in der freien Natur dieſe Wirkung im größten Umfange ausübt. Ueberall, wo es zugegen iſt, nimmt die Zerſetzung organiſcher Reſte einen ganz anderen Charakter an, ſowohl was die Beſchaffenheit als auch die beſchleunigtere Verweſung der Zerſetzungsprodukte betrifft. Man ſieht dies deutlich in Gebirgen, wo Kalkboden und kalkfreie Bodenarten mit einander abwechſeln, ebenſo auf gemergelten Feldern im Gegenſatze zu denen, welche des Mergelns bedürftig ſind. Schon im erſten Bande dieſes Lehrbuches (S. 491) wurde ein wiederholt mit gleichem Erfolge von Schulze angeſtellter Verſuch mitgetheilt: es erwies ſich nämlich durch jenen Verſuch, daß humoſe Erde, welche ſchon durch ihre ſaure Beſchaffenheit den Mangel an kohlenſaurem Calcium verrieth, das Sauerſtoffgas in der umgebenden Luft weit langſamer conſumirte, als wenn dieſelbe Erde mit kohlenſaurem Calcium vermiſcht war. Die durch die Gegenwart des kohlenſauren Calciums erhöhte Dispoſition organiſcher Stoffe oder ihrer Zerſetzungsprodukte ſich zu oxydiren, ſpricht ſich u. a. auch in der Betheiligung des Kalkes bei der Salpeterbildung aus. Als Beiſpiele von der durch Alkalien erhöhten leichten Oxydirbarkeit organiſcher Stoffe erinnern wir uns an die Gerbſäure ſowie an die Pyrogallusſäure als ſolcher Körper, auf welche das Geſagte Anwendung findet. Wenn baſiſche und alkaliſche Stoffe dem Verweſungsproceſſe förderlich ſind, ſo wird derſelbe auf der anderen Seite durch wäſſerige Säuren, alſo auch durch die ſauren Verbindungen, welche bei der Humification ſich bilden, gehemmt. Im Allgemeinen läßt ſich annehmen, daß alle abgeſtorbenen Pflanzenreſte bei ihrer Fäulniß, Verweſung oder Vermoderung Zerſetzungsprodukte liefern, welche ſich durch Gehalt an freier Säure auszeichnen. Dieſe Säure finden wir daher, und können ſie leicht durch Lackmuspapier nachweiſen, überall da, wo keine baſiſchen Stoffe, alſo namentlich kein kohlenſaures Calcium in hinreichender Menge vorhanden waren, alſo in allem ſogenannten „ſauren Humus“. Da dieſer Begriff im Folgenden noch näher erörtert werden ſoll, ſo verweilen wir jetzt nicht länger dabei, ſondern gedenken nur noch anderer Stoffe, welche der Verweſung förderlich werden oder ihr entgegen wirken können. Zu den erſteren möchte vielleicht das Eiſenhydroxyd zu rechnen ſein, da wenigſtens die Erfahrung vorliegt, daß eiſenhaltige, namentlich leichtere, Bodenarten den Dünger ſehr raſch verzehren. Vom Aetzkalk dürfen wir

noch größere Wirkungen erwarten als vom kohlensauren Calcium; indessen will man doch auch häufig gerade umgekehrt vom Mergel einen besseren Erfolg als von einer Düngung mit gebranntem Kalk beobachtet haben. Denkbar ist es, daß der letztere nicht nur die in dem Humus vorhandene freie Säure neutralisirt, sondern sich auch mit den an und für sich nicht sauren Gemengtheilen des Humusgemisches verbindet und daher bei der verhältnißmäßig geringen Menge, welche zu einer Kalkdüngung in Anwendung kommt, nicht ausreicht, um die alsbald wieder zum Vorschein kommenden freien Säuren zu neutralisiren. Daß auch Ammoniak und kohlensaures Ammonium ihre alkalischen Eigenschaften geltend machen, um theils der Entstehung freier Säure vorzubeugen, theils unmittelbar der Verwesung förderlich zu sein, ist keinem Zweifel unterworfen. Nur bei einer relativ größeren Menge stickstoffhaltiger organischer Substanz neben der verwesenden Holzfaser oder anderen nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzten Verbindungen kann der Verwesungsproceß einen Verlauf nehmen, wobei Ammoniak oder kohlensaures Ammonium frei wird. Da dies beim Stalldünger und ähnlichen Gemischen der Fall ist, so sollte man meinen, daß regelmäßig wiederholte Mistdüngung dem Versäuren eines nicht gerade übersumpften Bodens vorbeugen müsse, selbst wenn derselbe kein kohlensaures Calcium enthält; die Erfahrung beweist aber das Gegentheil, und es ist auch leicht erklärlich, wenn man bedenkt, daß das Ammoniak oder vielmehr die löslichen Salze desselben, welche sich im Dünger und im gedüngten Boden bilden, in relativ größerer Menge von den Pflanzen aufgenommen werden oder durch andere Ursachen aus dem Boden verschwinden, als die zurückbleibenden stickstofffreien humusartigen Verwesungsprodukte. — Was die der Verwesung entgegenwirkenden äußeren Bedingungen betrifft, so ergeben sie sich schon zum Theil aus dem Bisherigen durch Umkehrung oder Beschränkung der jenem Processe förderlichen Ursachen, als: Mangel oder Uebermaß von Feuchtigkeit, verminderte Temperatur, Gegenwart freier Säure. Daß alle den Zutritt der Luft hemmenden oder die Einwirkung des Sauerstoffs hindernden Ursachen in gleichem negativen Sinne wirken, liegt schon in dem bereits definirten Begriffe der Verwesung. Endlich gehören dahin alle eigentlich antiseptisch wirkenden Ursachen, welche bereits oben erwähnt wurden.

§. 283. Der Verwesung gegenüber steht die Vermoderung, d. i. die bei sehr beschränktem oder ganz gehindertem Zutritt der Luft stattfindende Zersetzung der Holzfaser und anderer organischer Körper, welche dadurch in humusartige Produkte umgewandelt werden. Dieser Proceß ist noch viel weniger aufgeklärt als die Verwesung und er scheint im Allgemeinen auch mannigfaltiger und complicirter zu sein, sowohl in den Vorgängen selbst, als in den Zersetzungsprodukten. Daß die letzteren häufig nicht die gewöhnliche dunkle Färbung der eigentlichen Humusstoffe annehmen, zeigt uns u. a. das weißfaule Holz und umgekehrt finden wir oft Gelegenheit zu beobachten, wie solche bei Abschluß der Luft entstandene farblose oder nur schwach gefärbte Vermoderungsprodukte alsbald eine bräunliche Färbung annehmen, sobald sie den Bedingungen der Verwesung

anheim fallen; der alsdann eintretende Oxydationsproceß ist nicht selten von der bekannten Phosphorescenzerscheinung begleitet, welche ohne bemerkliche Wärmeentwickelung doch auf einem eigentlichen Oxydationsvorgange beruht, durch mäßige Feuchtigkeit unterstützt und durch einen gewissen Wärmegrad befördert wird. Schulze fand, daß in solchem leuchtenden weißfaulen Holze weder Vibrionen noch andere mikroskopische thierische Organismen an der Erscheinung Theil haben, und daß letztere durch Abschluß der Luft sogleich unterdrückt wird. Liebig machte darauf aufmerksam, daß an mehreren Orten, z. B. vom Meißner in Kurhessen an bis zur Eifel, das häufige Vorkommen von Säuerlingen, d. i. kohlensäurereichen Quellen, im Zusammenhange stehe mit den durch solche Gegenden hin verbreiteten Braunkohlenlagern. Das freie Kohlensäuregas, welches sich aus feuchten Braunkohlen, z. B. in Braunkohlengruben u. dgl. aus feuchtem Torfe entwickelt, enthielt wechselnde, immer aber nur geringere Mengen von Wasserstoffgas oder Grubengas (CH_4) beigemengt. Auch die im Untergrunde des Ackerbodens, überhaupt in den vom atmosphärischen Sauerstoff nicht mehr berührten Erdschichten stattfindende Ausscheidung von Kohlensäure ist in ähnlichem Sinne zu deuten wie da, wo größere Mengen vermodernder organischer Substanz zusammengehäuft sind. Die geringen Quantitäten aufgelöster organischer Körper, welche mit dem nach unten sickernden Wasser dorthin gelangen, oder auch feinere Pflanzenwurzeln, welche in solche Tiefe hinabsteigen, können das Material dazu abgeben und erklären die Gegenwart der Kohlensäure im gewöhnlichen Quellwasser. Statt der Kohlensäure oder in Begleitung derselben beobachten wir häufig die Entwickelung von Grubengas, jener brennbaren Gasart, welche wegen der Explodirbarkeit der mit diesem Gase gemengten atmosphärischen Luft den Betrieb der Steinkohlengruben und anderer Bergwerke so sehr gefährlich macht. Blasen von dieser Gasart steigen beständig aus dem Grunde stagnirenden Wassers empor und man kann sie zu jeder Zeit in beliebiger Menge auffammeln, wenn man den Boden solcher Sümpfe mit einem Stock aufrührt. Geringer Luftzutritt zu den in Vermoderung begriffenen Stoffen scheint die Freiwerdung des Grubengases zu verhindern, vielleicht vermöge der Eigenschaft jener Stoffe, die allmälige Vereinigung von Sauerstoffgas mit Wasserstoff und anderen brennbaren Luftarten zu veranlassen. Es ließe sich also annehmen, daß wirklich Grubengas oder Kohlensäure durch den Zersetzungsproceß gebildet würde, dasselbe unterliege aber neben seiner geringen Menge sofort der Oxydation, wenn es nach seiner Freiwerdung mit entsprechend kleinen Mengen von Sauerstoffgas, welches an und für sich zur Unterhaltung eines eigentlichen Verwesungsprocesses unzureichend sein würde, in Berührung käme. Nicht selten mag auch wohl die Oxydation bei vollständigem Abschluß der Luft durch schwefelsaure Salze oder Metalloxyde (besonders Eisenoxyd) vermittelt werden; denn Schwefelmetalle gehören zu den gewöhnlichen Begleitern der Braunkohle und Steinkohle und es ist bekannt, daß die schwefelsauren Salze der betreffenden Metalle in Berührung mit faulenden oder vermodernden organischen Substanzen vollständig reducirt werden. Die Bildung von Schwefelmetallen kann auch

von dem bei der Zersetzung eiweißhaltiger Stoffe entstehenden Schwefelwasserstoff herrühren, da ja diese Körper stets Schwefel enthalten. Die Bedingungen, unter welchen bei der Vermoderung nur Kohlensäure oder diese gemengt mit Grubengas oder endlich letzteres allein frei wird, sind sowohl von den begleitenden Ursachen, als namentlich wie es scheint, von dem Grade abhängig, bis zu welchem der Zersetzungsproceß vorgeschritten ist. Bei der Zersetzung unter Wasser und bei Gegenwart fermentartig wirkender stickstoffhaltiger Verbindungen beobachten wir gewöhnlich eine Entwickelung brennbarer Gase und schon in den ersten Stadien der Vermoderung, während da, wo kein überschüssiges Wasser vorhanden ist und katalytische Wirkungen ausgeschlossen sind, die Freiwerdung brennbarer Gase so lange ausgeschlossen zu sein scheint, bis die ursprünglich braunkohlenartige Substanz anfängt in Steinkohle überzugehen. — Das Gasgemenge, welches von den Steinkohlen eingeschlossen ist, zeigt eine außerordentlich wechselnde Zusammensetzung, wie dies eine Reihe von Untersuchungen v. Meyer's zeigt: derselbe fand in Kohlen von verschiedenem Ursprunge

Kohlensäure . .	1,15—49,95	Procent
Grubengas . .	0—91,76	"
Stickstoffgas . .	0—89,91	"
Sauerstoff . .	0—85,65	"
ölbildendes Gas .	3,2—13,06	"

Ueber die Veränderung, welche die Cellulose im Laufe der Zeit durch ihre Zersetzung erleidet, giebt uns folgende Zusammenstellung Auskunft. Es enthalten durchschnittlich in Procenten:

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff
Cellulose	52,65	5,25	42,10
Torf	60,44	5,96	33,60
Lignit	66,96	5,27	27,76
erdige Braunkohle .	74,20	5,89	19,90
Steinkohle	76,18	5,64	18,07
Steinkohle	90,50	5,05	4,40
Anthracit	92,85	3,96	3,19

§. 284. Die praktische Landwirthschaft hat schon lange als auf eine der bedeutsamsten Aufgaben der Agriculturchemie hingeblickt: die Zersetzung der organischen Gemengtheile der verschiedenen Mistarten je nach der Beschaffenheit des verwendeten Futters und der Einstreu, nach der Art der Aufbewahrung, im Stall, auf der Miststätte und im Boden genauer zu untersuchen, ferner über die Verwesung und Vermoderung der organischen Stoffe in den verschiedenen Bodenschichten, und je nach der Feuchtigkeit und sonstigen Bodenbeschaffenheit, und endlich über die verschiedenen Torf- und Moderarten, welche als Düngungsmaterial oder als Verbesserungsmittel des Mistes in Anwendung kommen, wenigstens

in so weit eine befriedigende Auskunft zu geben, als die über diese wichtigen Gegenstände vorliegenden praktischen Probleme einer fördernden wissenschaftlichen Begründung bedürfen. Bis jetzt ist noch wenig dafür geschehen, um jenen Anforderungen zu genügen, denn wenn auch umfangreiche Arbeiten über diesen Gegenstand angestellt sind, so sind die Resultate derselben im Verhältniß zu der aufgewendeten Mühe nur gering zu nennen; die Ursache dazu haben wir darin zu suchen, daß das ganze Humus-Capitel, wie schon oben erwähnt, ein für die exakte chemische Forschung höchst complicirtes und schwieriges ist, ja daß wir noch nicht einmal wissen, ob die mit besonderen Namen bezeichneten Humusstoffe wirklich chemische Individuen sind oder nicht. Der Anfang zu derartigen Arbeiten wurde gemacht durch die zuerst von Boullay und Malaguti, später von Mulder angestellten Untersuchungen über die durch kräftigere chemische Agentien, besonders durch Einwirkung verdünnter Säuren auf organische Stoffe erzeugten humusartigen Verbindungen. Diese Untersuchungen dienten als Grundlage, worauf der letztgenannte holländische Chemiker fortarbeitete, um den chemischen Charakter der in den Ackererden und Moderarten vorkommenden Humusstoffe genauer festzustellen, als es durch die vorausgegangenen, für die damaligen wissenschaftlichen Hülfsmittel allerdings schon sehr verdienstvollen Arbeiten von de Saussure, Braconnot, Sprengel und Berzelius geschehen war.

Es ist bekannt, daß, wenn man eine Zuckerauflösung längere Zeit kocht, zuerst die Krystallisirbarkeit des Zuckers verloren geht, darauf die Flüssigkeit die bräunliche Farbe des Syrups annimmt, und zuletzt braune Flocken abgeschieden werden, welche bei fortgesetztem Kochen sich so lange vermehren, als noch feste Substanz von zersetztem Zucker in Auflösung vorhanden ist. Es geschieht dies sowohl beim Zutritt als bei Abschluß der Luft, nur mit dem Unterschiede, daß der Luftzutritt die Beschaffenheit der sich abscheidenden braunen Substanz ändert. Je höher die Temperatur der erhitzten Flüssigkeit ist, um so rascher gehen jene Veränderungen vor sich; weshalb, wenn die Zuckerlösung im Kochen bleibt und durch Verdunstung des Wassers mit zunehmender Concentration der Siedepunkt steigt, die Zersetzung des Zuckers beschleunigt wird. Besonders aber trägt die Gegenwart von Säure zur Beschleunigung jener chemischen Metamorphosen bei, und die Säuren wirken um so kräftiger, je stärker und je weniger mit Wasser verdünnt sie sind. Rohrzucker verwandelt sich zuerst in Frucht- dann in Traubenzucker, und dieser darauf in Wasser und Glucinsäure, letztere bei Luftzutritt zugleich in Apoglucinsäure. Fortgesetztes Kochen bewirkt eine weitere Zersetzung in Ameisensäure, Wasser und Ulminsubstanz (Ulmin und Ulminsäure). (Der letztere Name Ulmin bezeichnete ursprünglich eine aus Ulmen durch die Rinde ausschwitzende schleimige Substanz, welche sich an der Luft in einen braunen extractabsatzähnlichen Körper umwandelt. Derselbe Name ging später auf die an der Luft aus Extracten sich absetzenden braunen Stoffe im Allgemeinen über.) Mulder deutet diese Metamorphose durch die Annahme, daß 7 Moleküle Rohrzucker, 7 C_{12} H_{22} O_{11}, sich umsetzen in 4 Moleküle Ulminsubstanz $= 4\ C_{20}\ H_{16}\ O_7$, 4 Moleküle Ameisensäure und 41 Mol.

Wasser. Bei einem Verhältniß von 1—1½ Theilen Schwefelsäure auf 15 Theile Wasser und 5 Theile Zucker erhielt er aus 100 Th. Zucker durchschnittlich 18 Theile trockner Ulminsubstanz. Wenn bei der Bildung der Ulminsubstanz atmosphärische Luft hinzutritt, so wird Sauerstoff absorbirt, die Ulminkörper gehen durch Wasserstoffverlust und Aufnahme von noch etwas Sauerstoff in Humin und Huminsäure, $C_{20}H_{12}O_6$, über, welche sich durch eine schwarzbraune Färbung auszeichnen, während die Ulminkörper röthlichbraun gefärbt sind. Am reinsten erhielt Schulze die Ulminsubstanzen, und zwar mit gelblichbrauner Farbe, wenn das Kochen des Gemisches unterbrochen wurde, nachdem ein Theil jener unlöslichen Verbindungen gebildet war: beim Erkalten der filtrirten Flüssigkeit schieden sie sich mit der charakteristischen Färbung als eine feine pulverförmige Substanz aus. Durch Behandlung mit Alkalien wird das Ulmin von der Ulminsäure getrennt, indem das erstere ungelöst bleibt, während die Ulminsäure sich in der alkalischen Flüssigkeit auflöst. Letztere verliert, indem sie sich mit Basen verbindet, 1 Molekül Wasser; die Formel der wasserfreien Verbindung würde daher sein $C_{20}H_{14}O_6$, während die Zusammensetzung des Ulmins ausgedrückt wird durch $C_{20}H_{16}O_7$. Das Ulmin ist in Wasser, Alkohol und Alkalien unlöslich, giebt aber mit heißen Alkalilösungen behandelt in reinem Wasser lösliche Ulminsäure; durch den Sauerstoff der Luft sowie durch verdünnte Säuren wird es in Humin übergeführt; dieselben Agentien sowie Alkalien verwandeln die Ulminsäure in Huminsäure, welche in Wasser nur wenig löslich ist, nach dem Trocknen aber darin unlöslich wird. Von den Salzen dieser beiden Säuren sind nur die der Alkalien in Wasser löslich.

Nicht nur die dem Zucker nahe stehenden Verbindungen (die Kohlehydrate), sondern auch andere, selbst die eiweißartigen Stoffe, erleiden unter dem Einflusse des Erhitzens mit wässerigen Säuren eine solche Zersetzung, daß Ulmin- und Huminsubstanzen entstehen.

Die Entstehung humusartiger Stoffe durch Einwirkung von Alkalien auf organische Verbindungen ist zwar eine im Allgemeinen wohl bekannte Thatsache, wofür u. a. die Gerbsäuren, Traubenzucker und viele andere organische Körper den Beleg geben, die so entstandenen Produkte sind aber bis jetzt noch sehr wenig bekannt. Neben der Ameisensäure und Oxalsäure, welche entstehen, wenn Holzfaser mit Kalihydrat erhitzt wird, bilden sich verschiedene gelblich oder bräunlich gefärbte Verbindungen, welche, wenn man die geschmolzene Masse in Wasser löst, und die Auflösung mit einer Säure vermischt, gefällt werden, und in ihren physikalischen Eigenschaften, annähernd auch in der Zusammensetzung, sich den humusartigen Säuren anschließen.

§. 285. Die in den Ackererden und andern Bodenarten, desgleichen im Torf und Moder vorkommenden Humusstoffe sind immer als ein Gemenge einer größeren oder kleineren Zahl verschiedenartiger Verbindungen anzusehen, welche zwar in ihren allgemeinen und besonderen Eigenschaften sehr von einander abweichen, aber doch auch nach manchen, und zwar den gerade für ihre Bedeutung als Bodengemengtheile wichtigsten Beziehungen übereinstimmen. Diese für alle humusartigen Stoffe

charakteristischen Merkmale beziehen sich sowohl auf ihr physikalisches Verhalten, als auch auf ihren chemischen Charakter, und nach beiderlei Beziehungen sind sie für uns würdige Objekte eines sorgfältigen Studiums, selbst wenn wir auf eine genauere Kenntniß derselben vorläufig noch Verzicht leisten müssen. — Die allgemeinen physikalischen Eigenschaften der Humusstoffe treten hauptsächlich hervor im Gegensatze zu den unorganischen Bodengemengtheilen, und werden daher am besten in die Bodenkunde zu verweisen sein. Es möge genügen, Folgendes hier darüber zu bemerken: Was zunächst die Volum- und Gewichts-Verhältnisse und die hieraus abgeleiteten Eigenschaften betrifft, so geht nach dieser Beziehung das eigenthümliche Verhalten der Humusstoffe hervor, theils aus dem an und für sich geringen specifischen Gewichte der organischen Substanzen und ihrer Zersetzungsprodukte, theils aus der fein zertheilten aufgelockerten Beschaffenheit, durch welche sich die meisten Formen des Humus auszeichnen. Wir haben hierin einen dreifachen Typus; erstens denjenigen des verwesenden oder vermodernden Holzes, wo also zu der Eigenthümlichkeit, welche der Stoff als solcher darbietet, noch die zellige Structur und der von dieser abhängige Grad der Porosität hinzukommt. Diese Porosität ergiebt sich bei solchen Pflanzentheilen, z. B. festen Hölzern, welche durch Austrocknung oder Befeuchtung ihr Volum nur wenig ändern, annähernd aus dem scheinbaren specifischen Gewichte, bei saftigen Gewächsen zugleich aus der Menge trockener Substanz. Nehmen wir für die Hölzer als Durchschnittszahl ihres scheinbaren specifischen Gewichtes 0,6, und als specifisches Gewicht der Holzfaser 1,56, so wiegen 1000 Kubikcentimeter Holz 600 Grm., und die darin enthaltene Holzsubstanz nimmt den Raum von 384,6 Grm. Wasser ein, die leeren Zwischenräume in 1 Liter Holz betragen also 615,4 Kubikcentimeter, oder 100 Volumina trockenen Holzes können, da dasselbe sich beim Anfeuchten noch ausdehnt, über 61,54 Raumtheile Wasser in die Zwischenräume aufnehmen; dies läßt sich auch so ausdrücken: 384,6 Raumtheile Holzfaser (ohne Poren gedacht) befinden sich vermöge der Holzstructur in so ausgedehntem Zustande, daß sie 615,4 Raumtheile Luft oder Wasser in ihre Zwischenräume aufzunehmen vermögen, was ungefähr einem Verhältniß von 100 : 160 entspricht. Dem Gewichte nach kommen auf 100 Theile Holz 102,5 Wasser, welches von den Poren des Holzes aufgenommen wird; wir sagen: die wasserhaltende Kraft des Holzes sei gleich 102,5 Procent. Bei saftigeren Pflanzentheilen kann sich die wasserhaltende Kraft bis über 1000 Procent erhöhen. Die durch den Humificationsproceß bewirkte Volumsverminderung ist beim eigentlichen Holze nur gering, und daher gilt vom vermoderten Holze oder überhaupt dem aus holzigen Pflanzentheilen hervorgegangenen Humus, was ihre Lockerheit, Porosität und wasserhaltende Kraft betrifft, dasselbe wie von dem Holze selbst: verglichen mit den unorganischen Bodengemengtheilen leisten sie in den genannten Beziehungen so viel, daß auch verhältnißmäßig geringe Mengen derselben eine sehr wesentliche Betheiligung an der Normirung der aus jenen Bedingungen hervorgehenden physikalischen Eigenschaften der Bodenarten haben. — Der zweite Typus, welchen der

Humus in seinem mechanischen Verhalten darbietet, wird am besten repräsentirt durch die künstlich dargestellte Ulmin- oder Huminsubstanz, wie sie sich beim fortgesetzten Kochen einer angesäuerten Zuckerlösung aus der Flüssigkeit ausscheidet: ein feines lockeres Pulver, welches seine pulverförmige Beschaffenheit weder beim Austrocknen, noch beim Anfeuchten verliert. Die Lockerheit dieses Pulvers findet einen Zahlenausdruck in der wasserhaltenden Kraft desselben, welche nach Schulze's Beobachtungen zwischen 150 und 200 Procent beträgt, also höchst bedeutend ist. — Als dritten Typus können wir das charakteristische Verhalten der aus einer alkalischen Auflösung durch Säuren niedergeschlagenen humusartigen Säuren ansehen. In diesem Zustande haben sie eine ähnliche gallertartige voluminöse Beschaffenheit, wie Stärkekleister, Kieselgallerte, frisch gefälltes Eisen- und Aluminiumhydroxyd und manche andere amorphe Körper, welche sich durch eine ähnliche feine Zertheilung ihrer Substanz auszeichnen. Ebenso haben die Humussäuren mit letztgenannten Körpern die Eigenschaft gemein, daß sie beim Austrocknen diesen gallertartigen Zustand und mit ihm das Vermögen, bedeutende Mengen von Wasser mechanisch festzuhalten, wieder einbüßen: sie ziehen sich auf ein viel kleineres Volumen zusammen, indem sie zuletzt zu unregelmäßig kleinen Stücken von muschligem Bruch und glänzend schwarzer der Pechkohle ähnlicher Farbe zerfallen. Werden sie in diesem letzteren Zustande mit Wasser befeuchtet, oder auch selbst mit Wasser in Berührung fein pulverisirt, so nehmen sie doch nicht wieder die vorigen physikalischen Eigenschaften an, sondern behalten eine mehr pulverförmige Beschaffenheit. Filtrirt man den Niederschlag, welchen wässerige Säuren in der Auflösung eines humussauren Alkalis hervorbringen, so läßt derselbe nach dem Austrocknen nur 5 bis $7\frac{1}{2}$ Procent trockener Substanz zurück welches einer wasserhaltenden Kraft von 1250 bis 1900 Procent entspricht. Wenn ein Stoff von dieser bedeutenden wasserhaltenden Kraft einer Erdmischung beigemengt wäre, und wenn er dieselbe durch Austrocknung nicht verlöre, so würden schon ganz geringe Mengen desselben dazu dienen können, das entsprechende Verhalten der Erdart wesentlich zu erhöhen: denken wir uns z. B. einen Boden, der ohne solche Beimengung eine wasserhaltende Kraft von 30 Procent zeigt, so würde durch Hinzufügung von 1 Theil jener Stoffe zu 100 Theilen der Erde die wasserhaltende Kraft der letzteren von 30 auf beinahe 50 Procent erhöht werden. Nach dem Austrocknen finden wir aber die wasserhaltende Kraft der Humussäure bis 129 Procent vermindert. Die in der Natur vorkommenden Humusarten, also die Torf- und Modererden, der Humus der gewöhnlichen Bodenarten ꝛc. repräsentiren in ihren verschiedenen Gemengtheilen mehr oder minder den dreifachen Typus, welchen die künstlichen Humusverbindungen in Bezug auf ihre Aggregatverhältnisse und die davon abgeleiteten physikalischen Eigenschaften zeigen, indem einzelne Gemengtheile die pflanzliche Zellstructur beibehalten haben, andere eine mehr pulverförmige Beschaffenheit besitzen, und ebenso begegnen wir in schlammigen unter Wasser gebildeten Ablagerungen einem Typus, welcher an die aus der wässerigen Lösung gefällten Humussäuren erinnert. Je

nach dem mehr oder minder vorgeschrittenen Verwesungs- oder Vermoderungsproceß, je nach den der Zersetzung unterworfenen Materialien und den begleitenden Bedingungen waltet der eine oder der andere Typus vor, und innerhalb gewisser Grenzen findet daher eine große Mannigfaltigkeit statt, ohne daß jedoch irgend eine Humusart den allgemeinen Charakter verleugnet, welcher unter den verschiedenen Bodenbestandtheilen die humusartigen Stoffe im Gegensatz zu den unorganischen Gemengtheilen auszeichnet. Den letzteren in entsprechenden räumlichen oder Gewichtsverhältnissen beigesellt, trägt jede Art von Humus wesentlich dazu bei, in den erläuterten physikalischen Beziehungen als ein ausgezeichnetes, kaum durch irgend einen anderen Stoff zu ersetzendes Corrigens zu dienen. Die Mannigfaltigkeit der natürlichen Humusarten, was ihre räumlichen und Gewichtsverhältnisse betrifft, spricht sich u. a. deutlich aus in den Extremen, welche man für das scheinbare specifische Gewicht verschiedener Sorten Torf gefunden hat: während nämlich das niedrigste specifische Gewicht des Rasentorfes = 0,113 beträgt, steigt dasjenige des Pechtorfes bis zu 1,033, wonach das Gewicht eines Kubikfußes Torf zwischen $7\frac{1}{2}$ Pfund und beinahe 70 Pfund schwanken würde. Bei verschiedenen Abwägungen frischen strohigen Düngers (im trockenen Zustande) fand Schulze das Gewicht eines Kubikfußes durchschnittlich = 15 Pfund, welches jedoch auch bei vorwaltendem Stroh sich bis zu 6 Pfund erniedrigte und im umgekehrten Falle bis zu 30 Pfund erhöhte. — Die Hygroskopicität des Humus entspricht im Allgemeinen derjenigen des Holzes und anderer organischer Körper: im fein pulverisirten Zustande der feuchten Luft ausgesetzt absorbirt er 20 bis 30 Procent Wasser, wovon er bei gewöhnlicher Temperatur selbst in trockener Luft die Hälfte zurückbehält. — In der wasserhaltenden Kraft, d. i. dem Vermögen, das mechanisch in die Zwischenräume aufgenommene Wasser den verdunstenden Einwirkungen der Wärme und der Luft zu entziehen, oder den die Austrocknung bedingenden Ursachen entgegenzuwirken, verhalten sich die Humusarten höchst ungleich unter einander. Es läßt sich als allgemeiner Grundsatz darüber aussprechen: daß, je gelatinöser die Beschaffenheit einer Humusart ist, sie das Wasser um so mehr zurückhält, und umgekehrt. Wir sehen dies am besten beim Torf, welcher im frischen Zustande sehr schwer austrocknet, aber nachdem er einmal durch vollständiges Austrocknen in den verdichteten oder verhärteten Zustand übergegangen ist, sich gerade entgegengesetzt verhält, so daß er in dieser Abänderung zu den wirksamsten Mitteln gehört, einem naßkalten Boden diese fehlerhafte Beschaffenheit zu nehmen. Aehnlich wie trockener Torfmull wirken alle organischen Stoffe, welche sich durch einen besonderen das Eindringen der Luft in die Zwischenräume gestattenden Lockerheitsgrad auszeichnen; weshalb ja auch bekanntlich strohiger Dünger so vorzügliche Dienste leistet, um im Frühjahre den Acker, welchem er untergepflügt wird, rasch abzutrocknen und zu erwärmen. Ueberhaupt ist nach diesem Gesichtspunkte der auf das mechanische Verhalten und die Erwärmung des Bodens bezügliche Unterschied zwischen den verschiedenen Mist- und sonstigen Düngerarten zu beurtheilen.

Wenn oben ausgeführt wurde, daß der Humus als Corrigens für die wichtigsten physikalischen Eigenschaften der Bodenarten, denen er beigemengt ist, diene, so kann damit keineswegs gemeint sein, einen Boden für um so werthvoller zu halten, je mehr in ihm die humosen Stoffe prävaliren: abgesehen von den auf die Pflanzenernährung bezüglichen nachtheiligen Wirkungen, welche schon an und für sich manche Humusarten ausüben, oder von ihrem Mangel an einzelnen zur Ernährung der Gewächse wesentlich erforderlichen unorganischen Bestandtheilen; es giebt keine Form des Humus, welche für sich allein oder auch nur ohne überwiegende Menge daneben vorhandener unorganischer Bodengemengtheile (Sand, Thon ꝛc.) diejenigen physikalischen Eigenschaften darböte, welche der Standort aller landwirthschaftlichen Culturgewächse beansprucht. Wir können im Blumentopfe oder Mistbeete allerlei Gewächse cultiviren, wenn wir ihnen auch nur verwittertes Moos, alte Lohe, vermodertes Holz, Lauberde, verwesten Mist u. dgl. zur Unterlage geben, damit sie darin ihre Wurzeln ausbreiten, wir haben es aber dabei in unserer Hand, durch Begießen, Ueberdecken, Lüften und andere Hülfsmittel die nöthige Wärme, Feuchtigkeit und was die Pflanzen sonst von äußeren Bedingungen ihres Gedeihens verlangen, so zu reguliren, wie es ihnen jeden Augenblick dienlich ist. Auf dem Felde dagegen müssen wir die Atmosphärilien frei walten lassen, und nur diejenigen Erdmischungen sind brauchbar, welche in Wechselwirkung mit allen atmosphärischen und klimatischen Einwirkungen den Gewächsen dauernd innerhalb weiterer oder engerer Grenzen die ihnen entsprechenden physikalischen Lebensbedingungen darbieten. Bodenarten, welche zu viel Humus enthalten, und eben darum jenen Anforderungen nicht entsprechen, nennt man „überhumos"; sie sind das eine Mal zu trocken, das andere Mal zu naß, bald zu locker, bald zu fest; wegen ihrer schwammigen Natur werden sie im Winter durch den Frost zu sehr ausgedehnt und dadurch die Wurzeln der Pflanzen blosgelegt; überhaupt nach allen Beziehungen zeigen sie Mängel, welche sich auf einen oder den andern physikalischen Gesichtspunkt zurückführen lassen. — Nicht unerwähnt darf, da von den allgemeinen physikalischen Eigenschaften des Humus und seiner agronomischen Bedeutung die Rede ist, die dunkle Färbung bleiben, an welcher wir meist auf den ersten Blick die mehr oder minder reichliche Gegenwart desselben in Erdgemischen erkennen. Obschon diese Färbung in allen Abstufungen von Bräunlichgelb bis zum Schwarz wechselt, so ist doch der schwärzliche Farbenton der vorherrschende und daher vorzugsweise bezeichnende. Da bei den meisten Bodenarten nur die obere Schicht bis zu der Tiefe von 6 bis 12 Zoll, so weit wir also bei ihrer Bearbeitung mit den Ackerwerkzeugen eindringen, die Ackerkrume, welche als Verwesungsherd für die abgestorbenen Stoppel- und Wurzelüberreste und den eingemengten Dünger dient, der humushaltige Theil des Bodens ist, so markirt sich diese Schicht auch gewöhnlich ziemlich scharf und deutlich für das Auge durch den Gegensatz ihrer dunkleren Färbung gegen den meist lehmfarbigen humusarmen Untergrund. Eine Bedeutung hat die Farbe des Bodens wegen ihrer Beziehung zur strahlenden Wärme: denn der Boden erwärmt sich

im Allgemeinen unter sonst gleichen Umständen durch die Sonnenstrahlen, welche unmittelbar auf ihn wirken, nach Maßgabe seiner dunkleren oder helleren Färbung. Diese Erwärmung findet auch dann statt, wenn sie sich, wie es bei größerer Feuchtigkeit des Bodens der Fall ist, nicht als größere Temperaturdifferenz für das Gefühl oder Thermometer nachweisbar macht. — Auch das geringere Wärmeleitungsvermögen des Humus kommt mit in Betracht, wenn es sich um eine allseitige Würdigung desselben in Bezug auf die physikalischen Bodenverhältnisse handelt. Ohne uns näher hierauf einzulassen, sei nur erwähnt, daß das Wärmeleitungsvermögen eines Bodens durch organische Substanz wesentlich verringert wird. — In dem Vermögen, Gasarten, Flüssigkeiten und in denselben aufgelöste feste Stoffe mechanisch anzuziehen, und auf eine innigere an die chemische Vereinigung heterogener Körper erinnernde Weise zu binden, beobachten wir an den meisten humusartigen Stoffen ein der Kohle sehr ähnliches oder wenigstens analoges Verhalten. Dieses Verhalten hat für die Betheiligung des Humus an der Pflanzenernährung eine Bedeutung, welche gar nicht hoch genug veranschlagt werden kann: denn er wird dadurch zu einem recht eigentlichen Regulator der pflanzlichen Ernährungsprocesse, wie dies später noch ausführlich erörtert werden soll.

§. 286. Was die Löslichkeitsverhältnisse der humusartigen Stoffe betrifft, so sind die meisten derselben im Allgemeinen als schwerlöslich in den gewöhnlichen neutralen Flüssigkeiten anzusehen. Will man gewisse harzartige Verbindungen, namentlich diejenigen, welche im Torf, in der Braunkohle und ähnlichen Gemischen vorkommen, mit zu den Humuskörpern rechnen, so muß auch von einer Löslichkeit einzelner derselben in Fetten, Aether und ätherischen Oelen die Rede sein. Gewöhnlich schließt man aber jene Verbindungen, auch wenn sie bräunlich oder schwärzlich gefärbt sein sollten, und als Begleiter der eigentlichen Humusstoffe auftreten, doch von den letzteren aus, und berücksichtigt daher bei diesen nur ihre Löslichkeitsverhältnisse in Alkohol, Wasser, wässerigen Alkalien und säurehaltigem Alkohol. Nach dem Verhalten zum Wasser und wässerigen Alkalien zerfallen alle Humusstoffe in 3 Gruppen: a. diejenigen, welche für sich in Wasser löslich sind, b. die durch Vermittelung von Alkalien löslichen und c. diejenigen, welche weder von reinem noch von alkalihaltigem Wasser gelöst werden. Es muß hier gleich bemerkt werden, daß die in wässerigen Alkalien auflöslichen Humusstoffe meist auch von säurehaltigem Alkohol gelöst werden können. Von allen auf die Löslichkeit in Wasser bezüglichen Fragen drängt sich diejenige in den Vordergrund: wie sich die humusartigen Bestandtheile der Ackererden und des Düngers verhalten? Es kann bei der Beantwortung dieser Frage zunächst nur davon die Rede sein, welcher Grad von Löslichkeit dem gesammten Humusgemische des Bodens zukommt oder mit anderen Worten: wie groß die relative und absolute Menge derjenigen verbrennlichen Stoffe sei, welche sich im Wasserextracte der gewöhnlichen Erdarten befinden? Nach dem Vorgange Liebig's, welcher geradezu die Gegenwart humusartiger Verbindungen unter den in Wasser löslichen Bodenbestandtheilen

leugnete, hatte sich unter den Agriculturchemikern eine ähnliche Ansicht sehr verbreitet, wenigstens hat sie sehr dazu beigetragen, den „löslichen Humus" als etwas für die Pflanzenernährung Gleichgültiges zu deuten und ihn daher bei allen auf die Zusammensetzung der Ackererden und die Wirkung der Düngerarten auf den Boden bezüglichen Fragen zu vernachlässigen. Wenn man eine Ackererde mit denjenigen Vorsichtsmaßregeln, wodurch ein vollkommen klares Extract gewonnen wird, mit Wasser auszieht, so zeigt sich dieses Extract nie ganz farblos, sondern je nach dem Düngungszustande des Bodens mehr oder weniger gefärbt und zwar dem Madeirawein ähnlich, zuweilen auch noch dunkler. Beim Verdampfen wird die Färbung intensiver, indem sich zugleich nach und nach bräunliche Flocken unlöslich abscheiden; es bleibt ein trockener Rückstand, dessen Menge selten über $^1/_4$ Procent vom Gewichte der extrahirten Erde beträgt, selbst wenn die Erde an ihren auflöslichen Bestandtheilen fast erschöpft war (eine vollständige Erschöpfung der Ackererden an auflöslichen Stoffen gelang Schulze nie, wenn auch die Extraction mit Wasser lange fortgesetzt wurde: denn nachdem die leichter löslichen Stoffe ausgezogen sind, bleibt ein Rückstand, dessen Gemengtheile sich nicht als vollkommen unlöslich, sondern nur als sehr schwerlöslich erweisen); gewöhnlich ist die Menge des trockenen Wasserextractes nicht größer als 0,1 bis 0,15 Procent vom Gewichte der Erde, also 1 bis $1^1/_2$ Gramm aus 1 Kilogramm Erde. Wird dieser trockene Rückstand stärker erhitzt, so bietet er die gewöhnlichen Erscheinungen eines der trockenen Destillation unterworfenen Gemenges dar, worin organische Stoffe enthalten sind: unter Ausstoßung brenzlicher Dämpfe bläst er sich mehr oder minder auf und verkohlt; beim Zutritt der Luft verbrennt die Kohle meistens ziemlich leicht und es bleibt ein hellgrau oder weiß, selten röthlich gefärbtes Gemenge der im Wasser auflöslichen (durch die Glühhitze theilweise modificirten) unorganischen Bodenbestandtheile übrig. Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, daß bei Gegenwart salpetersaurer Salze statt der einfachen Verkohlung eine Verpuffung stattfindet. Für unsere vorliegende Betrachtung von Wichtigkeit ist die relative Menge der verbrennlichen und unverbrennlichen Bestandtheile der Wasserextracte. Nach zahlreichen mit den verschiedensten Erdarten von Schulze angestellten Beobachtungen beträgt die Menge der verbrennlichen Substanz ungefähr die Hälfte vom Gewicht der bei 110° getrockneten Wasserextracte; als Extrem, zwischen welchen sie schwankt, fand er 43 Procent und 67 Procent. Wenn sich annehmen ließe, daß die Gewächse Alles, was an auflöslichen Bodenbestandtheilen ihren Wurzeln zur Absorption dargeboten wird, in sich aufnehmen, so würde ihre Aschenmenge zugleich annähernd Auskunft geben über die aus dem Boden aufgenommene Menge auflöslicher organischer (humusartiger) Stoffe. Obschon jene Voraussetzung nur annähernd richtig ist, so läßt sich doch auch nicht gerade im Gegensatze dazu behaupten, daß die Pflanzen von einem Gemische aufgelöster organischer und unorganischer Verbindungen nur die letzteren aufnehmen und jene ganz unabsorbirt zurücklassen. Wenn man, um darüber Aufschluß zu erhalten, mit Auflösungen künstlich bereiteter humussaurer Alkalien experi-

mentirte und gefunden zu haben glaubte, daß letztere von den Wurzeln ausgeschlossen werden, so läßt sich dagegen nur einfach erwidern, daß das Experiment ungenau ausgeführt wurde. Bedient man sich eines Ackererdenextractes und wird der Versuch so geleitet, daß eine rasche Auslaugung der Flüssigkeit durch die Wurzeln erfolgen muß, so findet man in dem unabsorbirt gebliebenen Theile des Extractes die relative Menge der verbrennlichen zu den unverbrennlichen Bestandtheilen nicht wesentlich verändert. Schulze wandte junge Runkelrübenpflanzen zu diesem Versuche an, welche sich als zu derartigen Experimenten höchst brauchbar erwiesen hatten. Dieselben wurden, nachdem sie aus der Erde herausgenommen waren, mit den Wurzeln in schmale, cylindrische Gläser (Reagir-Cylinder mit Fuß) gestellt, welche mit Regenwasser gefüllt waren; unter fortwährendem Ersatz des verbrauchten Wassers blieben sie in diesem Glascylinder, bis sich ganz neue Saugwurzeln gebildet hatten. Mittelst eines bis auf den Boden des Cylinders reichenden Trichters wurde das Regenwasser durch das zum Versuche dienende Erdextract verdrängt und darauf die Gläser mit den Runkelrübenpflanzen an einem sonnigen Fenster aufgestellt, wo die Bedingungen einer raschen Verdunstung von Wasser durch die Blätter und die entsprechende Auffaugung von Flüssigkeit durch die Wurzeln derartig waren, daß zuweilen schon binnen zwei Stunden die Hälfte des Erdextractes aus dem Cylinder absorbirt war. Bei dem einen Versuche betrug die Menge der aufgesogenen Flüssigkeit 9,5 Gramm. Der nicht absorbirte Theil des Extractes wog 8,4 Gramm und hinterließ nach dem Abdampfen 0,031 trockenen Rückstand, worin 0,014 verbrennliche Substanz enthalten war. 100 Gewichtstheile des ursprünglichen Extractes enthielten 0,360 trockene Substanz und die letztere 0,169 verbrennliche Bestandtheile, also sogar relativ noch ein wenig mehr als die trockene Substanz der Flüssigkeit, welche übrig geblieben war, nachdem die Wurzeln über die Hälfte des Erdextractes aufgenommen hatten. — Die auf die besondere Beschaffenheit der in Wasser löslichen humusartigen Bestandtheile des Bodens bezüglichen Fragen lassen sich nach unseren bisherigen Untersuchungen nur sehr ungenügend beantworten. Ein großer Theil der aufgelösten Stoffe scheidet sich während des Verdampfens der Auflösung in bräunlichen Flocken aus; zugleich entweicht Ammoniak und es verbreitet sich ein eigenthümlicher, meist leimartiger Geruch. Vermischt man den kleinen Theil des Extractes, nachdem er beinahe bis zur Trockne verdampft ist, mit einer Säure, so scheiden sich wieder bräunliche Flocken ab, welche sich deuten lassen als humusartige, mit Ammoniak oder einem fixen Alkali verbunden gewesene Säuren. Hierbei entwickelt sich zuweilen deutlich der Geruch nach Essigsäure oder Ameisensäure. Die während des Verkohlens des trockenen Rückstandes entweichenden Dämpfe reagiren stets alkalisch, wenn das Extract von der Erde eines cultivirten Bodens herrührt und nur in den seltensten Fällen ist die Reaction, selbst wenn das Extract von einer sehr sauren, torfigen Erde bereitet war, neutral oder sauer. — Es ist viel darüber gestritten worden, ob in wässerigen Erdextracten die Humuskörper in Verbindung mit unorganischen Stoffen vorkommen könnten? Diese Frage ist von

verschiedenen Seiten direct verneint worden, ist jedoch noch nicht als entschieden anzusehen, im Gegentheil scheint es, als könnten wirklich gewisse Verbindungen von Humusstoffen mit unorganischen Körpern im Boden sich bilden und sogar bei der Ernährung der Pflanzen eine gewisse Rolle spielen. Mulder schon stellte eine Verbindung dar, welche Huminsäure, Calcium und Ammonium enthielt; Detmer drückt die Zusammensetzung dieser Verbindung durch die Formel $C_{60}\,H_{46}\,Ca_3\,(NH_4)^2\,O_{27}$ aus. Die Verbindung entsteht, wenn zu der Lösung des huminsauren Ammoniums ein Calciumsalz, etwa Chlorcalcium, gebracht wird, als ein in Wasser sehr wenig löslicher Niederschlag. E. Simon gelang es, durch Behandlung von phosphorsaurem Calcium mit Huminsäure eine Verbindung dieser letzteren mit Phosphorsäure darzustellen und damit den Nachweis von der beachtenswerthen Thatsache zu liefern, daß die Humussäure das phosphorsaure Calcium zersetzen könne. Dieser Umstand wird dadurch noch interessanter, daß Simon fand, daß die von ihm dargestellte Verbindung von Phosphorsäure mit Humussäure die Fähigkeit besitzt, durch Pergamentpapier zu dialysiren, wodurch also die Möglichkeit erwiesen ist, daß humusartige Stoffe auch direct von den Pflanzen aufgenommen werden können. Von anderen Humuskörpern ist ein solches Verhalten bisher noch größtentheils nicht erwiesen. Beachtung verdient hier auch die von Senft aufgefundene Eigenschaft gewisser Humussubstanzen, besonders des quellsauren und geïnsauren Ammoniums, eine ganze Reihe von Mineralien auflösen zu können, wodurch diesen sehr verbreiteten Verbindungen ein bedeutender Einfluß bei der Verwitterung der Felsarten zugeschrieben werden muß.

§. 287. Es ist wiederholt im Obigen ausgesprochen worden, daß unsere Kenntnisse von dem chemischen Charakter der Humuskörper noch sehr ungenügend und namentlich in praktischer Beziehung durchaus unbefriedigend seien. Da von der durch Einwirkung von Säuren und Alkalien auf organische Stoffe hervorgebrachten, überhaupt künstlichen, humusartigen Körpern schon die Rede gewesen ist, so beschränken wir uns im Folgenden auf die in der Natur vorkommenden Humusarten. Dieselben sind theils nach ihrer chemischen Zusammensetzung, auch wohl nach ihrem Vorkommen in der Natur und nach den Bedingungen ihrer Entstehung unterschieden worden. Was die Zusammensetzung betrifft, so nähern sich die Humusstoffe im Allgemeinen den Kohlehydraten in der relativen Menge des Wasserstoffs zum Sauerstoff, unterscheiden sich aber von diesen durch den sehr vermehrten Kohlenstoffgehalt, so daß der Uebergang der Holzfaser oder einer ähnlichen Verbindung in Humus angesehen werden kann, als auf der Abscheidung einer gewissen Anzahl Moleküle Wasser beruhend. Die hauptsächlichsten elementaren Bestandtheile sind Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff. Aber auch Stickstoff findet sich in den meisten natürlichen Humusgemischen. Man hat lange Zeit geglaubt, diesen Stickstoffgehalt auf absorbirtes Ammoniak zurückführen zu müssen, allein der Umstand, daß durch Behandeln mit Alkalien stets nur ein Theil desselben in der Form von Ammoniak ausgetrieben wird, macht

es sehr wahrscheinlich, daß der Stickstoff einen integrirenden Bestandtheil vieler Humuskörper ausmacht.

Mulder unterscheidet quellartige und humusartige Stoffe, zu jenen rechnet er die Quellsäure und Quellsatzsäure, zu den anderen die Geïnsäure, die Huminsäure mit dem Humin und die Ulminsäure mit dem Ulmin. Für sich in Wasser löslich sind die Quellsäure, Quellsatzsäure und Geïnsäure, zum Theil auch die Ulminsäure; in Wasser unlöslich, aber in Alkalien löslich ist die Huminsäure; in Wasser und Alkali unlöslich sind das Ulmin und Humin. —

Die Quellsäure oder Krensäure, $C_{12} H_{12} O_8$ und die Quellsatzsäure oder Apokrensäure, $C_{24} H_{12} O_{12}$, sind davon benannt, daß sie zuerst in dem Wasser der Porla-Quelle in Schweden von Berzelius aufgefunden wurden. Er fand sie demnächst in dem aus eisenhaltigen Wässern abgesetzten Ocker und in Sumpferzen; auch sind sie in dem Wasser der Torfmoore, im Torfe, selbst in vermodertem Holze, überhaupt in allen natürlichen Humusgemischen enthalten und scheinen demnach zu den allgemeinen und weit verbreiteten Zersetzungsprodukten organischer Stoffe zu gehören. Die Quellsatzsäure ist außerdem identisch mit einem der Hauptprodukte, welche aus der Einwirkung von Salpetersäure auf andere Humuskörper, desgleichen auf Kohle und Roheisen hervorgehen, und ihr Ammoniumsalz ist identisch mit der sogenannten Huminsalpetersäure, welche man aus Kohlehydraten und Proteïnkörpern erhält, und mit der aus dem Phloridzin gewonnenen Phloretinsalpetersäure. — Zur Darstellung der Quellsäure und Quellsatzsäure bedient man sich am besten fein zerriebenen Eisenockers oder Sumpferzes: das Pulver wird längere Zeit mit Kalilauge digerirt, die so gewonnene klare Auflösung mit Essigsäure übersättigt und dann mit aufgelöstem essigsauren Kupfer vermischt, so lange noch ein brauner Niederschlag von quellsatzsaurem Kupfer entsteht; die von diesem abfiltrirte Lösung neutralisirt man mit kohlensaurem Ammonium und fügt noch etwas essigsaures Kupfer hinzu, wodurch quellsaures Kupfer als olivengrüner oder auch graugrünlicher Niederschlag gefällt wird. Beiderlei Niederschläge werden, nachdem sie ausgewaschen, mit etwas Wasser angerührt, jedes Gemisch in eine Flasche gegossen, Schwefelwasserstoff hindurchgeleitet, bis die Zersetzung vollendet ist, und die Flaschen 24 Stunden hingestellt, damit das Schwefelkupfer sich absetzen und die Flüssigkeit klar davon abgegossen werden könne. Die Auflösung der Quellsäure ist gelblich, die der Quellsatzsäure braun gefärbt. Erstere im luftleeren Raume abgedampft, hinterläßt eine dunkelgelbe, rissige Masse, worin neben der freien Quellsäure noch verschiedene Salze derselben und etwas Quellsatzsäure enthalten sind; absoluter Alkohol löst daraus nur die freie Säure nebst Spuren von quellsaurem Magnesium auf. Die vollständige weitere Reinigung der Quellsäure ist sehr schwierig und vielleicht bis jetzt noch nicht gelungen. Möglichst von allen Beimengungen befreit, stellt sie eine in dünnen Schichten farblose, in dickeren blaßgelbe, durchaus unkrystallinische Masse dar, ist nach dem Austrocknen hart, rissig, undurchsichtig, geruchlos, schmeckt schwach sauer und röthet stark Lackmus. In Wasser und Alkohol ist sie nach allen

in Quell- und Quellsatzsäure verwandelt. Was bereits über das Vermögen der Quellsatzsäure, Mineralien zu zersetzen, gesagt wurde, findet auch auf die Geinsäure Anwendung; jedoch kommt hier noch ihre leichte Oxydirbarkeit hinzu, wodurch sie nach Senft zu einem kräftigen Desoxydationsmittel wird und z. B. schwefelsaure Salze zu Schwefelmetallen reduciren kann.

§. 288. Weniger auf Grund wissenschaftlicher Untersuchungen, als vielmehr, um den bei der Pflanzencultur gemachten Erfahrungen über die Abhängigkeit der Gewächse von der eigenthümlichen Beschaffenheit des ihrem Standorte angehörigen Humus einen Ausdruck zu geben, hat man schon längst in der Landwirthschaft, Forstwirthschaft und Gärtnerei besondere Arten von Humus unterschieden. Diese Unterscheidungen sind sowohl auf den Ursprung derselben, als auf ihr der unmittelbaren Wahrnehmung sich aufdringendes Gesammtverhalten begründet. Sie finden allerdings zum Theil in unseren Kenntnissen von der Pflanzenernährung und in der richtigen Würdigung der physikalischen Eigenschaften der verschiedenen humosen Stoffe eine hinreichende Erklärung, aber noch viel öfter suchen wir vergebens nach einer befriedigenden wissenschaftlichen Deutung der hierauf bezüglichen alltäglichen Erfahrungen. Vergleichen wir den Humus aus verwesendem oder vermoderndem Holze, aus dem Laubabfalle verschiedener Waldbäume, aus torfigem Wiesenboden, ferner denjenigen des Hochmoor-Torfes, der Heideerde, des fruchtbaren Ackerlandes und des an stagnirender Nässe oder an freien Säuren leidenden Bodens, ferner denjenigen, welchen die verschiedenen Mistarten liefern ꝛc., so begegnen wir theils den extremsten Verschiedenheiten, theils geringeren, kaum unterscheidbaren Nuancirungen in dem von der Beschaffenheit dieser verschiedenen Humusarten abhängigen Grade der Fruchtbarkeit oder — um es allgemeiner auszudrücken — in der vortheilhaften oder nachtheiligen Einwirkung jeder besonderen Art von Humus auf bestimmte Pflanzenarten. Der Gesichtskreis unserer Beobachtungen in dieser Beziehung muß über die landwirthschaftlichen Culturgewächse hinaus auf das ganze Gebiet der Pflanzenwelt, und besonders auf die große Mannigfaltigkeit der Bodenverhältnisse, welche den wildwachsenden Pflanzen zukommen, ausgedehnt werden, wenn wir die Motive zu einer umfangreichen und befriedigenden Lösung unserer Aufgabe finden wollen. Es entspricht der seit längerer Zeit herrschenden Richtung in der Agriculturchemie, daß man allenthalben, wo der Werth einer Bodenmischung, eines Bodenbestandtheiles oder Düngungsmittels für die Pflanzenernährung festgestellt werden soll, nur die elementare Zusammensetzung der betreffenden Stoffe oder Gemische, besonders den Stickstoffgehalt und die mit den Aschenbestandtheilen der Gewächse übereinstimmenden unorganischen Stoffe berücksichtigt. Diese Auffassung des eigentlichen Problems der Bodenkunde und Düngerlehre hat bereits viele Früchte getragen, wir müssen uns aber immer wieder daran erinnern, daß sie nur eine einseitige ist, weit davon entfernt, die gestellte Aufgabe überall wissenschaftlich und praktisch befriedigend zu lösen. Die Erfahrung bestätigt es allerdings, was nach jener Theorie, wenn wir sie auf die verschiedenen Humusarten

Reaktion hervortreten zu lassen. Diese Art der Prüfung ist weit zuverlässiger, als das häufig empfohlene Verfahren, mit einem besonders bereiteten wässerigen Auszuge der Erde das Lackmuspapier zu befeuchten. Es zeigt sich, wenn man vielerlei Erden auf die angegebene Weise mit einander vergleicht, daß die saure Beschaffenheit unabhängig ist von der Bodenfeuchtigkeit: torfige Erden, welche ganz von Wasser bedeckt waren, sind häufig neutral, und umgekehrt reagirt der leichte Sandboden ebenso oft deutlich und stark sauer. Gehen wir auf die Ursachen zurück, welche die saure oder nicht saure Beschaffenheit des Humus bedingen, so ist zwar nicht zu leugnen, daß die Art der Zersetzung organischer Reste einen Antheil dabei habe, es ist aber vorzugsweise der Umstand entscheidend, ob alkalische Substanzen, hauptsächlich kohlensaures Calcium, zugegen seien oder nicht. Als allgemeinen Grundsatz kann man aussprechen: alle organischen Gemische, welche arm an Stickstoffverbindungen sind, liefern bei jeder Art der Verwesung oder Vermoderung einen saueren, d. i. einen durch freie mit dem Lackmuspapier erkennbare Säure ausgezeichneten Humus, gerade so wie auch die bei der trockenen Destillation derselben sich entwickelnden Dämpfe Essigsäure und andere freie Säuren beigemengt enthalten. Zu den stickstoffärmsten organischen Gemengen, welche Humus liefern, gehört das Holz; dessen Verwesungs- und Vermoderungsprodukte zeichnen sich daher stets durch saure Beschaffenheit aus: denn wenn auch die Zersetzung so stattfindet, daß aller in dem Holze vorhandener Stickstoff (geringen Residuen von eiweißartigen Verbindungen angehörig) die Gestalt von Ammoniak annimmt, so ist die Menge des letzteren doch nie groß genug, um die aus der Zersetzung der Holzfaser und anderer in den Zellen abgelagerter stickstofffreier organischer Verbindungen etwa hervorgehenden Säuren zu neutralisiren. In dem Verhältnisse, wie der Stickstoffgehalt größer wird, kann je nach der Art der Zersetzung das der Humification unterworfene Gemisch eine bald saure, bald neutrale, bald alkalische Beschaffenheit annehmen; und man wird in der That bei einem und demselben Gemenge abwechselnd die eine oder die andere Reaction beobachten. Wir sind z. B. gewohnt, uns den Mist als durch freies Ammoniak ausgezeichnet vorzustellen, und gewöhnlich werden wir auch, besonders den Schaf- und Pferdemist, alkalisch finden, da wir ihn meistens in demjenigen Stadium der Zersetzung beobachten, wo jene Bedingungen zutreffen; verfolgen wir aber den Zersetzungsproceß weiter, so sehen wir die alkalische Beschaffenheit je nach den mitwirkenden äußeren Agentien allmälig auf ein Minimum sich vermindern und zuletzt sogar in freie Säure übergehen, wenn nicht, wie es in einem kalkhaltigen Boden der Fall ist, die Gegenwart von kohlensaurem Calcium das Auftreten freier Säure überhaupt unmöglich macht und dem ganzen Zersetzungsprocesse von vorn herein eine andere Richtung giebt. — Für den Vegetationscharakter der verschiedenen Pflanzenstandorte ist kaum irgend Etwas in so hohem Grade von Einfluß und Bedeutung, wie der Umstand, ob der vorhandene Humus sauer sei oder nicht. Wir können darnach die ganze Pflanzenwelt in 3 Abtheilungen bringen: zur ersten gehören diejenigen Gewächse, welche einen Standort

von entschieden saurer Beschaffenheit
dingungen ihres fortgesetzten Gedeihe
es scheint bei weitem größte Abthe
sauren wie dem kalkhaltigen Boden; d
verhältnisse angewiesen, welche den sa
wildwachsenden Pflanzen des der C
wird die letztere Bedingung durch ein
dendes oder sich immer wieder ergän
Calcium herbeigeführt. In diesem Si
Gewächse, welche in der Regel nur auf
auch auf anderen Bodenarten angetro
zu bemerken, daß die meisten Böden
theils soviel davon enthalten, wie die
dürfen; es ist nicht ein vorwaltender
eben so viel, als ausreicht, um dem P
es müssen aber, wenn die vorhanden
verloren gehen soll, welcher Verlust z.
schiedener Calciumsalze herbeigeführt
kommen, durch welche der Verlust
dingungen kann es verschiedene geben
Bodens aus hornblendehaltigen Gestein
Verwitterung der Hornblende die nä
Calcium aus diesem Minerale beständ
also am richtigsten sein, als „Kalkflor
zufassen, welche an einem Standpunkt
selbe frei von Säure bleibt. Wir dürf
Bedeutung des Wortes die landwirth
stens der größere Theil, zur Kalkflora
kannt werden darf, daß ihre Ansprüch
sie unter einander vergleichen, sehr ver
Boden durch das Lackmuspapier als s
lung oder durch Kalken die Säure get
werden sich dann auch stets erfolgreich
übrigen Eigenschaften nach als fruchtb
zur Kalkflora bilden diejenigen Gewä
sauren Humus verlangen, und daher
nachdem derselbe durch Mergelung en
zerfällt je nach den übrigen Bodenver
beansprucht, in viele Unterabtheilungen,
können, indem wir des sauren Wiese
Torfmoore, des Heidelandes und endli
Der Landwirth ist hauptsächlich auf di
Wiesenbodens hingewiesen, während d
auf die übrigen ausdehnt, und zwar
wie beim Landwirth, welcher darauf b
zu entsäuern, nachdem das Lackmuspa
nehmung des Vegetationscharakters s

sondern bei der Cultur einer großen Anzahl von Garten- und Topf-Gewächsen handelt es sich darum, die entsprechende Erde herbeizuschaffen, und sie so zu behandeln, daß sie ihren sauren Charakter nicht verliert. Es würde also z. B. höchst fehlerhaft sein, Rhododendron- oder Azalea-Arten in ein anderes als ein Moorbeet zu bringen, oder dieses mit kalkiger Erde zu mischen. Die Heideerde in den Töpfen, worin Eriken ꝛc. gezogen werden, darf nicht mit hartem (kalkhaltigem) Wasser begossen werden, wenn nicht eine der wesentlichsten Eigenthümlichkeiten jener Erde verloren gehen soll; Entsäuerung der Bodenmischung würde derartige Pflanzen tödten oder sie wenigstens verkümmern, gleichwie von den Feldern der kleine Sauerampfer, von den Wiesen viele Halbgräser (sogenannte „saure Gräser") nach der Mergelung verschwinden. Ueber die Waldvegetation liegen hauptsächlich Erfahrungen vor, wonach zwar nicht eigentlich die Existenz, wohl aber das mehr oder minder freudige Gedeihen der Hölzer von der Gegenwart oder Abwesenheit des säuretilgenden kohlensauren Calciums abhängig ist. — Auf die so nahe liegende Frage: welche Säure es eigentlich sei, wodurch die verschiedenen sauren Humusarten ausgezeichnet sind? läßt sich nur die Antwort geben, daß es wahrscheinlich keine einzelne Verbindung sein wird, sondern daß vielleicht alle die bereits genannten Säuren den sauren Charakter eines Erdgemisches bedingen werden, daß aber, je nach den mitwirkenden Bedingungen, bald die eine, bald die andere mehr vorherrschen wird; in den meisten Fällen ist vielleicht die Geïnsäure die vorherrschende. Daß die Menge desjenigen Körpers, welcher ein Humusgemisch sauer erscheinen läßt, meistens nur sehr gering sei im Verhältniß zu der ganzen Menge verbrennlicher (humoser) Substanz, geht aus den geringen Mengen von Alkali hervor, welche zur Aufhebung der sauren Reaction erforderlich sind. Bei Ackererden, welche wir mergeln, beugen wir dem Wiederkehren der sauren Beschaffenheit für eine Reihe von 15 bis 20 Jahren vor, wenn auch die Ackerkrume durch Mergel nicht mehr als $^1/_4$ Procent ihres Gewichtes kohlensaures Calcium bekommt, welches letztere noch obendrein nur zum kleinsten Theile in chemische Wechselwirkung mit den humosen Bodenbestandtheilen kommt. Saure Torf-, Moder- oder Heideerden werden schon vollständig entsäuert, wenn man sie mit Kalkwasser durchnäßt. Wie wenig Aetzkalk sie dadurch erhalten, läßt sich leicht berechnen: wir wollen beispielsweise annehmen, die wasserhaltende Kraft einer solchen Erde betrüge 350 Procent, d. h. 100 Theile der trockenen Erde brauchten, um ganz durchnäßt zu werden, 350 Gewichtstheile Wasser, und in dem Kalkwasser sei $^1/_{700}$ Kalkerde aufgelöst, so würde der mit Kalkwasser durchnäßten Erde $^1/_2$ Procent ihres Gewichtes Kalk mitgetheilt worden sein: und gewiß ist die zur Entsäuerung nöthige Menge Kalk meistens noch weit geringer. Es wurde schon früher erwähnt, daß auch Essigsäure und Ameisensäure in den Verwesungsprodukten organischer Stoffe vorkommen, und es muß dahin gestellt bleiben, ob diese und ihnen verwandte Säuren, überhaupt organische Säuren, welche nicht zu den humusartigen Stoffen gehören, dem gewöhnlichen sauren Humus im freien Zustande beigesellt seien, oder ob ein solches Vorkommen derselben nur ausnahmsweise stattfinde.

halten durch bloße Eintrocknung so wesentlich modificirt wird, daß sie schon dadurch in ihrem chemischen Charakter ganz und gar verändert erscheinen, wenigstens soweit derselbe sich auf Löslichkeit und Verweslichkeit bezieht. Die zugleich hervortretende dunklere Färbung und die mehr spröde bröcklige Beschaffenheit machen sie verkohlten organischen Substanzen ähnlicher, und daher fand die Bezeichnung „verkohlter Humus" auf dieselben eine im strengen chemischen Sinne durchaus nicht gerechtfertigte Anwendung. Ein Gleiches gilt von dem animalischen Dünger, von welchem man auch häufig sagt, er sei „verkohlt", wenn er der trockenen Sonnenhitze ausgesetzt oder überhaupt in den scharf getrockneten Zustand übergegangen war, welcher seine düngende Wirkung auf ein Minimum herabsetzt, und zwar einzig und allein dadurch, daß er dann unthätig, d. h. unlöslich und unverweslich im Acker liegt, wenn auch sein Gehalt an Stickstoff und anderen die Pflanzenernährung unterstützenden Bestandtheilen nicht wesentlich vermindert war. Zu den Mitteln, solchen verkohlten Dünger oder verkohlten Humus wieder thätig und nutzbar zu machen, gehört neben der gehörigen Feuchterhaltung die Durchschichtung desselben mit Stoffen, welche den Verwesungsproceß neu anregen, z. B. mit frischem, in voller Zersetzung begriffenem Dünger, oder mit Kalk, welcher letztere zwar Ammoniak frei macht, aber dieser Verlust ist immer noch geringer, als gänzliche Wirkungslosigkeit, und er kann auch noch durch geeignete Mengung mit Stoffen, welche das Ammoniak zurückhalten, sehr vermindert werden. — Den in wässerigen Alkalien unlöslichen Theil der Humusgemenge bezeichnet man gewöhnlich im engeren Sinne des Wortes als „kohligen" oder auch wohl als „tauben Humus". Die hauptsächlichsten chemischen Bestandtheile eines solchen kohligen Humus scheinen Ulmin und Humin zu sein, welche, wie bereits früher erwähnt, beim Kochen mit starken Alkalien in Ulminsäure und Huminsäure übergehen. Der auch in kochender Kalilauge unlöslich bleibende Rest mag wohl bei gewissen Braunkohlenarten und überhaupt in Gemengen, bei welchen der Humificationsproceß unter Abschluß der Luft weit vorgeschritten ist, zum Theil aus Stoffen bestehen, welche den Hauptbestandtheilen der Steinkohle ähnlich sind; im gewöhnlichen Humus aber, namentlich in dem durch eigentliche Verwesung entstandenen, ist es vorzugsweise die noch nicht hinreichend humificirte Holzfaser, welche jenen auflösenden Einwirkungen widersteht, wie man sich deutlich durch das Mikroskop überzeugen kann.

Einen besonderen „harz- und wachshaltigen Humus" zu unterscheiden, hat gar keine Bedeutung mehr, seitdem man sich davon überzeugt hat, daß in den Torf- und Modererden, in der Heideerde, Lauberde und überhaupt in allen Arten humusreicher Erdgemenge verschiedene wachs- und harzartige Stoffe enthalten sind, welche durch Alkohol, Aether und andere ähnliche Auflösungsmittel ausgezogen werden können, und von denen schon bei den Harzen die Rede war.

Adstringirenden Humus nennt man denjenigen, welcher gerbsäureartige Stoffe beigemengt enthält, herrührend von gerbstoffhaltigen Laubabfällen, Rinden oder Holztheilen. Wir verweisen in dieser Be-

ziehung auf dasjenige zurück, was bereits bei den Gerbsäuren darüber gesagt ist. — Ebenso geht aus dem Bisherigen hervor, daß man unter „thierischem Humus", „Heidehumus", „Holzerde", „Lauberde" nicht etwa besondere chemisch unterscheidbare Humusstoffe verstehe, sondern daß die bei der Pflanzencultur beobachteten Eigenthümlichkeiten dieser verschiedenen Humuserden sich bis jetzt nicht anders deuten lassen, als durch den größeren oder geringeren Stickstoffgehalt, durch Gegenwart oder Abwesenheit freier Säure, durch wechselnde Mengen gerbsäureartiger Stoffe oder anderer Beimengungen, durch das gesammte physikalische Verhalten ꝛc.

Die Bedeutung des Humus für die Pflanzenernährung.

§. 291. Als Ausdruck der Vorstellung, welche man sich vor der Entwickelung der neuesten Lehren von der Pflanzenernährung über die Bedeutung des Humus machte, kann wohl der Ausspruch Albrecht Thaer's gelten, welcher im 2. Bande seiner „Grundsätze der rationellen Landwirthschaft" darüber Folgendes sagt: „Die Fruchtbarkeit des Bodens hängt eigentlich ganz von ihm (dem Humus) ab; denn außer dem Wasser ist er es allein, was den Pflanzen im Boden Nahrung giebt." Dann sagt er weiter: „So wie der Humus eine Erzeugung des Lebens ist, so ist er auch die Bedingung des Lebens. Er giebt die Nahrung dem Organismus. Ohne ihn läßt sich daher kein individuelles Leben, wenigstens der vollkommenen Thiere und Pflanzen auf dem Erdboden denken." „Also war Tod und Zerstörung zur Erhaltung und Hervorbringung neuen Lebens durchaus nothwendig. Je mehr Leben da ist, um so mehr erzeugt sich Humus, und je mehr Humus sich erzeugt hat, um desto mehr ist Nahrung des Lebensorganes vorhanden." Ferner heißt es an einer späteren Stelle: „Die Kraft oder der Reichthum des Bodens, oder was man auch zuweilen seine Fettigkeit nennt, hängt daher lediglich von ihm und seinem Verhältnisse ab." „Zugleich aber hat er auch physisch und als unzersetzter Körper betrachtet, eine merkliche Einwirkung auf den Boden ꝛc." — Gleichwie die gewichtigste Autorität unter den landwirthschaftlichen Schriftstellern und Lehrern sich in diesem Sinne über den Humus ausgesprochen hatte, so geschah es auch durch die meisten seiner Schüler, besonders diejenigen, welche die Statik des Ackerbaues auf der von ihrem Meister gelegten Grundlage weiter auszubilden bestrebt waren: sie verließen den mehr concreten Begriff des Humus, wie wir ihn vom chemischen Standpunkte auffassen, und der Name identificirte sich bei ihnen mit dem allgemeinen Begriffe der im Boden vorhandenen Pflanzennahrung. — Im Gegensatze zu den Statikern, und gleich von vornherein die Aufgabe der Statik, welche das Problem des Verhältnisses zwischen Dünger und Ernte lösen will, als unvereinbar mit einer richtigen Theorie der Pflanzenernährung erklärend, verfolgte C. Sprengel, in seinen ersten wissenschaftlichen Bestrebungen gleichfalls durch A. Thaer ange-

halten durch bloße Eintrocknung so wesentlich modificirt wird, daß sie schon dadurch in ihrem chemischen Charakter ganz und gar verändert erscheinen, wenigstens soweit derselbe sich auf Löslichkeit und Verweslichkeit bezieht. Die zugleich hervortretende dunklere Färbung und die mehr spröde bröcklige Beschaffenheit machen sie verkohlten organischen Substanzen ähnlicher, und daher fand die Bezeichnung „verkohlter Humus" auf dieselben eine im strengen chemischen Sinne durchaus nicht gerechtfertigte Anwendung. Ein Gleiches gilt von dem animalischen Dünger, von welchem man auch häufig sagt, er sei „verkohlt", wenn er der trockenen Sonnenhitze ausgesetzt oder überhaupt in den scharf getrockneten Zustand übergegangen war, welcher seine düngende Wirkung auf ein Minimum herabsetzt, und zwar einzig und allein dadurch, daß er dann unthätig, d. h. unlöslich und unverweslich im Acker liegt, wenn auch sein Gehalt an Stickstoff und anderen die Pflanzenernährung unterstützenden Bestandtheilen nicht wesentlich vermindert war. Zu den Mitteln, solchen verkohlten Dünger oder verkohlten Humus wieder thätig und nutzbar zu machen, gehört neben der gehörigen Feuchterhaltung die Durchschichtung desselben mit Stoffen, welche den Verwesungsproceß neu anregen, z. B. mit frischem, in voller Zersetzung begriffenem Dünger, oder mit Kalk, welcher letztere zwar Ammoniak frei macht, aber dieser Verlust ist immer noch geringer, als gänzliche Wirkungslosigkeit, und er kann auch noch durch geeignete Mengung mit Stoffen, welche das Ammoniak zurückhalten, sehr vermindert werden. — Den in wässerigen Alkalien unlöslichen Theil der Humusgemenge bezeichnet man gewöhnlich im engeren Sinne des Wortes als „kohligen" oder auch wohl als „tauben Humus". Die hauptsächlichsten chemischen Bestandtheile eines solchen kohligen Humus scheinen Ulmin und Humin zu sein, welche, wie bereits früher erwähnt, beim Kochen mit starken Alkalien in Ulminsäure und Huminsäure übergehen. Der auch in kochender Kalilauge unlöslich bleibende Rest mag wohl bei gewissen Braunkohlenarten und überhaupt in Gemengen, bei welchen der Humificationsproceß unter Abschluß der Luft weit vorgeschritten ist, zum Theil aus Stoffen bestehen, welche den Hauptbestandtheilen der Steinkohle ähnlich sind; im gewöhnlichen Humus aber, namentlich in dem durch eigentliche Verwesung entstandenen, ist es vorzugsweise die noch nicht hinreichend humificirte Holzfaser, welche jenen auflösenden Einwirkungen widersteht, wie man sich deutlich durch das Mikroskop überzeugen kann.

Einen besonderen „harz- und wachshaltigen Humus" zu unterscheiden, hat gar keine Bedeutung mehr, seitdem man sich davon überzeugt hat, daß in den Torf- und Modererden, in der Heideerde, Lauberde und überhaupt in allen Arten humusreicher Erdgemenge verschiedene wachs- und harzartige Stoffe enthalten sind, welche durch Alkohol, Aether und andere ähnliche Auflösungsmittel ausgezogen werden können, und von denen schon bei den Harzen die Rede war.

Adstringirenden Humus nennt man denjenigen, welcher gerbsäureartige Stoffe beigemengt enthält, herrührend von gerbstoffhaltigen Laubabfällen, Rinden oder Holztheilen. Wir verweisen in dieser Be-

ziehung auf dasjenige zurück, was bereits bei den Gerbsäuren darüber gesagt ist. — Ebenso geht aus dem Bisherigen hervor, daß man unter „thierischem Humus", „Heidehumus", „Holzerde", „Lauberde" nicht etwa besondere chemisch unterscheidbare Humusstoffe verstehe, sondern daß die bei der Pflanzencultur beobachteten Eigenthümlichkeiten dieser verschiedenen Humuserden sich bis jetzt nicht anders deuten lassen, als durch den größeren oder geringeren Stickstoffgehalt, durch Gegenwart oder Abwesenheit freier Säure, durch wechselnde Mengen gerbsäureartiger Stoffe oder anderer Beimengungen, durch das gesammte physikalische Verhalten ꝛc.

Die Bedeutung des Humus für die Pflanzenernährung.

§. 291. Als Ausdruck der Vorstellung, welche man sich vor der Entwickelung der neuesten Lehren von der Pflanzenernährung über die Bedeutung des Humus machte, kann wohl der Ausspruch Albrecht Thaer's gelten, welcher im 2. Bande seiner „Grundsätze der rationellen Landwirthschaft" darüber Folgendes sagt: „Die Fruchtbarkeit des Bodens hängt eigentlich ganz von ihm (dem Humus) ab; denn außer dem Wasser ist er es allein, was den Pflanzen im Boden Nahrung giebt." Dann sagt er weiter: „So wie der Humus eine Erzeugung des Lebens ist, so ist er auch die Bedingung des Lebens. Er giebt die Nahrung dem Organismus. Ohne ihn läßt sich daher kein individuelles Leben, wenigstens der vollkommenen Thiere und Pflanzen auf dem Erdboden denken." „Also war Tod und Zerstörung zur Erhaltung und Hervorbringung neuen Lebens durchaus nothwendig. Je mehr Leben da ist, um so mehr erzeugt sich Humus, und je mehr Humus sich erzeugt hat, um desto mehr ist Nahrung des Lebensorganes vorhanden." Ferner heißt es an einer späteren Stelle: „Die Kraft oder der Reichthum des Bodens, oder was man auch zuweilen seine Fettigkeit nennt, hängt daher lediglich von ihm und seinem Verhältnisse ab." „Zugleich aber hat er auch physisch und als unzersetzter Körper betrachtet, eine merkliche Einwirkung auf den Boden ꝛc." — Gleichwie die gewichtigste Autorität unter den landwirthschaftlichen Schriftstellern und Lehrern sich in diesem Sinne über den Humus ausgesprochen hatte, so geschah es auch durch die meisten seiner Schüler, besonders diejenigen, welche die Statik des Ackerbaues auf der von ihrem Meister gelegten Grundlage weiter auszubilden bestrebt waren: sie verließen den mehr concreten Begriff des Humus, wie wir ihn vom chemischen Standpunkte auffassen, und der Name identificirte sich bei ihnen mit dem allgemeinen Begriffe der im Boden vorhandenen Pflanzennahrung. — Im Gegensatze zu den Statikern, und gleich von vornherein die Aufgabe der Statik, welche das Problem des Verhältnisses zwischen Dünger und Ernte lösen will, als unvereinbar mit einer richtigen Theorie der Pflanzenernährung erklärend, verfolgte C. Sprengel, in seinen ersten wissenschaftlichen Bestrebungen gleichfalls durch A. Thaer ange-

regt, den Weg der chemischen Untersuchung der humusartigen Stoffe. An diese Untersuchung reihten sich seine weitern Forschungen über die chemische Zusammensetzung des Bodens und die Mineralbestandtheile der Gewächse. Er gelangte dabei zu dem Resultate, daß der Humus nur die Bedeutung habe, den Uebergang der eigentlichen Pflanzennahrungsstoffe d. i. des Stickstoffs und der unorganischen Salze in die Gewächse zu vermitteln. — Am erfolgreichsten wurde die ältere Ansicht über den Humus bekämpft durch J. Liebig, und die neuere, den Humus als bedeutungslos oder wenigstens von ganz untergeordnetem Werthe für den pflanzlichen Lebensproceß hinstellende Theorie führt daher auch gewöhnlich Liebig's Namen. Die Polemik dieses berühmten Naturforschers gegen den Humus erschien hauptsächlich angeregt durch die Voraussetzung, als ob die Pflanzenphysiologen und wissenschaftlichen Landwirthe bis dahin keine Kenntniß von dem Antheile der atmosphärischen Kohlensäure an der Assimilirung des Kohlenstoffs, also des wichtigsten Elementarbestandtheiles in der verbrennlichen Substanz des Pflanzenkörpers, gehabt hätten. Obschon nun jene Voraussetzung unbegründet war, so verdanken wir ihr doch die Reihe von überzeugenden Argumentationen, durch welche Liebig jeden ferneren Zweifel an dem atmosphärischen Ursprunge des Kohlenstoffs in den organischen Körpern beseitigt hat. — Es ist hierbei noch besonders der werthvollen Untersuchungen Bouſſingault's zu gedenken, welche für eine Anzahl der hauptsächlichsten Repräsentanten der landwirthschaftlichen Culturgewächse das Gewichtsverhältniß der in den Ernten enthaltenen organischen Elementarbestandtheile zu der während einer Vegetationsperiode aus dem Boden verschwindenden organischen Substanz festgestellt haben.

§. 292. Wenn nun auch aus allen jenen Wahrnehmungen, Untersuchungen und Schlußfolgerungen auf das Evidenteste hervorgeht, daß die Pflanzenwelt im Allgemeinen und insbesondere die Culturgewächse den im Boden vorhandenen Humus weder verwenden, noch überhaupt bedürfen, um daraus das zur Hervorbringung ihrer eigenen organischen Substanz erforderliche Material zu entnehmen; so ist damit keineswegs die Bedeutung des Humus als eines der wichtigsten Bodenbestandtheile negirt. Diese Bedeutung wird sich am besten ins Licht stellen, wenn wir eine Reihe von Fragen in nähere Erwägung ziehen: 1. Wie verhalten sich dieselben Gewächse, je nachdem wir sie bei comparativen Versuchen in humusfreier Erde oder in gewöhnlichem humushaltigem Boden erziehen? Man sollte meinen, es sei nichts leichter, als solche Versuche auszuführen und also die darauf bezügliche Frage zu beantworten. Wollten wir indeß eine beliebige fruchtbare Erde ausglühen, um in einer ausgeglühten und in einer ursprünglichen Portion derselben Pflanzen wachsen zu lassen, so würde dem Versuche der comparative Werth schon darum abgehen, weil das Einäschern des Humus nicht ohne wesentliche und gar nicht genau zu ermessende, also nachher auch nicht corrigirbare, Veränderungen der übrigen Bodenbestandtheile stattfinden kann. Aehnliche Bedenken stellen sich entgegen, wenn man etwa, wie es auch öfter versucht worden ist, umgekehrt ver-

fahren, d. h. einem ausgeglühten Erdgemische vergleichungsweise humusartige Stoffe zusetzen und dieselben bei einer anderen Portion weglassen wollte: denn letztere enthalten entweder ihren besonderen Antheil an Stickstoff und unorganischen Körpern, und dann würde diesem eine etwaige günstige Wirkung beigemessen werden können, oder es sind künstliche (aus Zucker dargestellte) Huminsubstanzen, deren indifferente Wirkung auch noch nicht als negatives Resultat gedeutet werden darf, weil ihre Identität mit den natürlichen humusartigen Bestandtheilen fruchtbarer Bodenarten problematisch ist. Bei den meisten Versuchen, welche dahin gerichtet waren, nachzuweisen, daß der Humus kein für die Pflanzenernährung wesentlicher Bodenbestandtheil sei, hat man sich darauf beschränkt, einzelne Pflanzen in verschiedenen humusfreien Medien wachsen zu lassen, um die Ueberzeugung zu gewinnen, daß, wenn man nur die nöthige Menge Wasser und die übrigen unorganischen Nahrungsstoffe darbot, und die entsprechenden physikalischen Lebensbedingungen gewährte, sie zur vollständigen Entwickelung gelangten. Alle zur Entscheidung dieser Frage angestellten Untersuchungen, die in ähnlicher Weise wie bereits früher (pag. 4 u. ff.) beschrieben, angestellt wurden, indem man Samen in ausgeglühten Sand säete, führten zu dem Resultate, daß die Pflanzen auch bei Abwesenheit von Humus es zu voller Entwickelung bringen können. Allerdings läßt sich gegen die aus diesen Versuchen gezogene Schlußfolgerung einwenden, daß durch Abstoßung der äußern Zellschicht der Wurzeln sowie durch Absterben ganzer Wurzelfasern eine, wenn auch nur geringe Humusbildung möglich ist, allein die schon zu wiederholten Malen angeführte Methode, Pflanzen in einer wässerigen Lösung ihrer unorganischen Nährstoffe zu erziehen, dürfte als der beste Beweis dafür dienen, daß die Gegenwart von Humusstoffen für eine normale Entwickelung der Pflanzen nicht nothwendig ist.

§. 293. Die zweite von den Fundamentalfragen, welche über die Beziehungen der humosen Bodenbestandtheile zur Pflanzenernährung Aufschluß geben sollen: *werden humusartige Stoffe durch die Wurzeln der Gewächse aufgenommen, und sind sie fähig, von den Pflanzen assimilirt zu werden?* ist zum Theil schon oben, wo von den Löslichkeitsverhältnissen des Humus die Rede war, zur Erörterung gekommen, denn diese Frage hat nur dann eine Berechtigung, wenn nachgewiesen ist, daß humusartige Stoffe in der Bodenflüssigkeit gelöst vorkommen, eine von *Liebig* bestrittene Thatsache. Um den Beweis zu liefern, daß in dem gewöhnlichen Ackerboden so gut wie gar kein löslicher Humus vorhanden sei, berief sich *Liebig* auf die Versuche *Sprengel's* über die Löslichkeit der Humussäure und ihres Calciumsalzes; erstere braucht 2500, das humussaure Calcium 2000 Theile Wasser zur Auflösung; ihre Löslichkeit verliert sie durch Austrocknung nicht minder wie durch Gefrieren der wässerigen Lösung. *Sprengel's* Versuche bezogen sich aber nicht auf das unbestimmte und mannigfaltig zusammengesetzte Gemisch humusartiger Stoffe, wie es im fruchtbaren Boden enthalten ist, sondern nur auf einzelne künstlich abgeschiedene oder dargestellte Verbindungen, welche keineswegs den natürlichen Humus repräsentiren und

daher für unsere Frage ganz gleichgültig sind. Ferner soll nach Liebig durch kaltes Wasser guter Acker- und Dammerde noch nicht $^1/_{100000}$ an löslichen organischen Materien entzogen werden, das Extract selbst soll nicht braun, sondern klar und ungefärbt sein. Beides ist bereits oben als nicht richtig dargethan: wenn vermoderte oder verfaulte Holzmasse kaum Spuren löslicher Materie an kaltes Wasser abgiebt, so ist davon kein Schluß zu ziehen auf das Verhalten der Humusmasse in fruchtbarem Boden, denn hier findet zwischen der verwesenden organischen Substanz und unorganischen Verbindungen, besonders Alkalien, eine Wechselwirkung statt, wodurch löslichere Humusgemische entstehen. Für den Grad der Löslichkeit finden wir einen gewissen Ausdruck in der Beschaffenheit des Wasserextractes der Bodenarten: bewerkstelligen wir den wässerigen Auszug einer Erde mit möglichst wenig kaltem Wasser, indem wir dieses hinreichend lange mit der Erde in Berührung lassen, so können wir ein Extract erhalten, worin bis zu 5 Procent an löslichen Stoffen, und unter diesen mehr als die Hälfte verbrennlicher Substanz enthalten ist. Die gewöhnliche Art, eine Erde mit Wasser auszuziehen, giebt uns immer eine weit verdünntere Auflösung, als sie innerhalb der durchfeuchteten Erde, worin Pflanzen wachsen, den Wurzeln der letzteren zur Absorption dargeboten ist. Auch erfahren wir durch vollständige Auslaugung einer Erde mit Wasser und durch Ermittelung der Gesammtmenge löslicher Stoffe in diesem Auszuge keineswegs die Quantität von löslicher organischer und unorganischer Substanz, welche während eines Sommers aus dem Boden in die Pflanzen übergehen kann; denn durch fortgesetzte Verwitterung der mineralischen Bodenbestandtheile und durch Verwesung der organischen Reste regenerirt sich beständig lösliche Materie. Auch auf das gewöhnliche Quellwasser, auf das Wasser der Tropfsteinhöhlen und ähnliche von der Natur bereitete wässerige Extracte von Erden weist Liebig hin, um darzuthun, daß keine löslichen humusartigen Stoffe im Boden vorhanden seien. Die Abwesenheit solcher Stoffe in jenem Wasser erklärt sich aber leicht, wenn wir bedenken, daß das ursprünglich in der oberen humushaltigen Erdschicht erzeugte Extract seinen Gehalt an aufgelösten organischen Stoffen verliert, indem es durch humusleere Erdschichten hindurchsickert, welche ihm jene humosen Bestandtheile wieder entziehen, ähnlich wie es durch Kohle geschehen würde. Durch einen besonderen Versuch kann man sich hiervon leicht überzeugen: es genügt, nur ein durch aufgelöste humusartige Stoffe gelb oder bräunlichgelb gefärbtes Ackererdenextract oder auch braune Mistjauche durch ausgeglühten Sand filtriren zu lassen; das Filtrat wird bei einer hinreichenden Menge des Sandes vollkommen farblos und frei von aufgelöster organischer Substanz sein. — Was nun den anderen Theil unserer zweiten Frage betrifft, *ob nämlich das den Pflanzenwurzeln zur Aufsaugung dargebotene Humusextract von ihnen zurückgewiesen oder unverändert aufgenommen und dann innerhalb des Organismus assimilirt werde?* so lassen alle bisher darüber angestellten Versuche noch viel zu wünschen übrig, auch sind die aus diesen Versuchen gezogenen Schlußfolgerungen nicht immer als richtig anzu-

Wiederholung des Versuches ergab es sich, daß die Pflanzen in einer solchen kohlensäurereicheren Luft beständig besser gedeihen, als in der atmosphärischen Luft; sie verwandelten in der nach dem genannten Verhältniß an Kohlensäure bereicherten Atmosphäre fast den ganzen Antheil von Kohlensäuregas in Sauerstoffgas. Er stellte noch einen anderen Versuch an, der, wie de Saussure sich selbst ausdrückt, auf directe Art beweist, daß die Damm- oder Düngererde den Gewächsen zuträglich ist, nicht nur wegen der Nahrungsmittel, sondern auch wegen des Einflusses, welchen dieselbe auf die Atmosphäre hat (ein Einfluß, der größtentheils in der Bildung von Kohlensäure besteht). Er hing nämlich an dem oberen Theile eines Recipienten, der ungefähr 150 Kubikzoll atmosphärische Luft hielt, zwei Unzen feuchter Dammerde auf und stellte diesen durch Wasser gesperrten Recipienten über einige zum Theil entwickelte Erbsenpflänzchen, deren Wurzeln zur Zeit des Versuches in reinem Wasser standen. Binnen 10 Tagen nahmen diese Pflänzchen, welche nicht im geringsten die aufgehängte Dammerde berührten, um ein Drittheil mehr in ihrem Wachsthume zu, als andere ähnliche Pflanzen, die zu gleicher Zeit unter einem, jenem ähnlichen Recipienten, in dem sich aber keine Dammerde befand, eingebracht worden waren. Die Luft unter dem Recipienten wurde alle 24 Stunden zwei mal erneuert. Das Gelingen der Versuche mit atmosphärischer Luft, welche $^1/_{12}$ Kohlensäure beigemengt enthielt, war von der Mitwirkung des directen Sonnenlichtes abhängig: denn im Schatten erhielten sich die Pflanzen in einer solchen Gasmischung nur 10 Tage und ihre Gewichtszunahme betrug nur 3 Gran, während dieselbe in reiner atmosphärischer Luft 5 Gran ausmachte. Auch überzeugte sich de Saussure, daß die Erbsenpflanzen nur dann im Stande waren, unter dem Einflusse des Sonnenlichtes einen solchen Ueberschuß an Kohlensäure zu ertragen und zu assimiliren, wenn freies Sauerstoffgas zugegen war. Durch Versuche ist aber auch ferner festgestellt, daß die Production organischer Substanz in der Pflanze durch einen größeren Kohlensäuregehalt des Bodens beträchtlich vermehrt wird. Sennebier fand, daß ein abgeschnittener und mit der Schnittfläche in kohlensäurehaltiges Wasser tauchender Pfirsichzweig die doppelte Menge Sauerstoff abschied als ein anderer, der die Kohlensäure nur aus der Luft entnehmen konnte. Peters stellte vergleichende Versuche mit Erbsen- und Haferpflanzen an, die er theils in ungelüftetem, theils in mit atmosphärischer Luft und theils in mit atmosphärischer Luft und Kohlensäure durchlüftetem Boden cultivirte; der Ertrag an trockener Pflanzensubstanz war bei den im durchlüfteten Boden gewachsenen Pflanzen bedeutend größer als bei den im undurchlüfteten Boden gewachsenen, am größten in dem mit Luft und Kohlensäure behandelten Boden. Ob nun aber dies ein Beweis für die Aufnahme der zugeführten Kohlensäure durch die Pflanzen ist, oder ob sich die günstigere Wirkung der Kohlensäure aus den durch sie herbeigeführten Umsetzungen von anderen Pflanzennährstoffen im Boden erklärt, muß dahin gestellt bleiben. Jedenfalls aber kann nicht geleugnet werden, daß die bei der Zersetzung des Humus im Boden gebildete Kohlensäure von sehr wesentlichem Einflusse auf die ganze Entwickelung der Gewächse ist.

§. 295. Es ist viertens zu unte
Humus zu den übrigen Bodenb
mittelt er ihre Beziehungen zu
zweifelhaft sind die Oxydationszustände,
Eigenschaften der unorganischen Bodenk
der humosen Stoffe mannigfaltig modifi
Boden vorkommenden Eisenverbindunge
Was die Löslichkeitsverhältnisse betrifft,
unorganischen Verbindungen zu denken,
Substanz der Pflanzen- und Thierstoffe
vorging, angehörten: denn ebenso wie w
durch Wasser und andere Auflösungsmi
theile nur zum Theil entziehen können,
tracte einzelne sich befinden, welche an
enthält auch der wässerige Auszug eines
verbunden gewesenen unorganischen Stof
als sie sich auflösen würden, wenn sie
Fassen wir besonders das Verhältniß d
überhaupt im Boden vorhandenen Stick
als ein wahrer Regulator für den hierau
ernährung erscheinen, wenn wir folgend
wir uns aus einem durch nachhaltigen
alle verbrennlichen Stoffe entfernt, den
aber in Form von Ammoniak oder s
übrigen zur Pflanzenernährung beitragen
geblieben, so haben wir statt des nachl
ebenso wohl für die nächste Zeit mit
später leicht zu erschöpfendes Erdgemisch
fehlt es an einem Stoffe, welcher alle diej
Eigenschaften in sich vereinigt, um den
dungen und sonstigen Salzen zu einem
und dabei nach dem Bedürfnisse der
Vorrathe von Nahrungsmaterial für
Unter den unorganischen Bodengemengthei
ersetzen, wenn auch einige ihn darin zu
Was namentlich die in agronomischer B
bindung, das Ammoniak, betrifft, so ke
große Begierde aller humosen Stoffe, si
und ihre Eigenschaft, eine gewisse Meng
daß es schwer wieder davon getrennt we
Zustande befindet sich nun auch der größ
fruchtbaren Boden. In dem Maße, w
auch die von ihm mechanisch und chemi
Stoffe in den freien Zustand löslicher
übergeführt. Würden diese auf einmal
Resultat dasselbe, als wenn man auf
mäßige Düngung mit löslichen Salzen

wirksamen Bestandtheilen nach der Quantität jener frei gemachten Stoffe entsprechen. In einer durch ihre Fruchtbarkeit ausgezeichneten Erde (bester Weizenboden aus der Wallachei) fand Schulze 5,78 Procent verbrennliche Bestandtheile und eine Stickstoffmenge, welche 0,249 Proc. Ammoniak in 100 Theilen der bei 110° getrockneten Erde entspricht. Die übrige Mischung dieses Bodens läßt sich als eine „mergelig-lehmige" bezeichnen. Nehmen wir das Totalgewicht der Ackerkrume von 1 Fuß Tiefe und für die Fläche eines Magdeb. Morgens zu 2,500,000 Pfund an, so berechnet sich die Ammoniakmenge zu 6,225 Pfund. Gesetzt auch, die Hälfte dieses Ammoniaks wäre von den unorganischen Bodengemengtheilen gebunden, und somit dauernd latent, so behalten wir für das mit dem Humus verbundene Ammoniak 3,112 Pfund. Dies entspricht einer Gewichtsmenge von 9,786 Pfund Salmiak, oder nach dem Stickstoffgehalte 18,983 Pfund Salpeter. Von dem letzteren genügen zu einer mäßigen Düngung 50 Pfund pro Magdeb. Morgen (200 Pfund Salpeter entsprechen ihrem Stickstoffgehalte nach einer ziemlich starken Mistdüngung). Der Humus in diesem Boden braucht also jährlich nur $^1/_{379}$ seines Stickstoffs herzugeben, um Jahr aus Jahr ein den Verbrauch der Ernten an Stickstoff zu decken und in 12 Menschenaltern würde das an Humus gebundene Ammoniak noch nicht aufgezehrt sein, wenn auch gar kein Ersatz dafür gegeben würde. Offenbar müßte, wenn wir 9,786 Pfund Salmiak oder 18,983 Pfund Salpeter auf einen Magdeb. Morgen bringen wollten, für längere Zeit vollständige Unfruchtbarkeit hervorgebracht werden, so lange nämlich, bis der Regen den größten Theil dieser Salze ausgewaschen hätte. Auch wenn wir eine der schwerlöslichsten unorganischen Ammoniumverbindungen, das phosphorsaure Ammonium-Magnesium, nähmen, so wäre dadurch weder der momentanen Uebersättigung, noch dem allmälig eintretenden Mangel abgeholfen, woran die Gewächse auf so gedüngtem Boden leiden würden. — Daß der Humus nicht nur eine unmittelbare chemische Einwirkung auf die unorganischen Bodenbestandtheile ausüben könne, sondern zugleich vermittelst der aus seiner Verwesung hervorgehenden Kohlensäure, bedarf wohl kaum einer besonderen Erwähnung.

§. 296. Die Antwort auf die fünfte Frage: wie verhält sich der Humus zu den Atmosphärilien? liegt zum Theil schon in dem Früheren. Alle einzelnen Bestandtheile der Atmosphäre kommen hierbei mehr oder weniger in Betracht. Vom Sauerstoff wissen wir, daß er eine fortgesetzte chemische Einwirkung auf die organischen Reste im Boden ausübt. Schulze findet es denkbar, daß die fortdauernde unbeschränkte Wirkung des mit den Pflanzenwurzeln in Berührung kommenden atmosphärischen Sauerstoffs den normalen Lebensverrichtungen vieler Gewächse zuwiderliefe und der Humus als eine Abwehr gegen jenen nachtheiligen Einfluß diente; eine Vermuthung, die allerdings nicht erwiesen ist, und nur die Bedeutung eines zu Versuchen anregenden Gedankens hat. Nach Mulder soll der in Verwesung begriffene Humus im Stande sein, bei gleichzeitiger Zersetzung des Wassers die Vereinigung des aus dem Wasser sich abscheidenden Wasserstoffs in dessen Entstehungsmomente mit

atmosphärischem, also freiem Stickstoffgase zu veranlassen und also Ammoniak zu bilden, welches sofort von dem Humus gebunden wird und in dieser Verbindung das Material liefert, woraus in der Pflanze, und zwar schon in den jüngsten Wurzelspitzen, welche jene Verbindung aufsaugen, organische Stickstoffverbindungen entstehen. Schulze gelang es, im Gegensatze zu den Mulder'schen Versuchen, nie, durch verwesenden Humus, welcher sich in einem abgeschlossenen Gefäße von atmosphärischer Luft umgeben befand, die geringste Menge des vorhandenen Stickstoffs zum Verschwinden zu bringen. Derselbe wiederholte die Versuche mit den verschiedenartigsten in Verwesung begriffenen organischen Substanzen, und modificirte sie zugleich in der Art, daß Alkalien theils beigemengt waren, theils fehlten, und ebenso der verschwundene Sauerstoff vergleichungsweise in dem einen Gefäße öfter ersetzt wurde, während es in dem anderen Gefäße nicht geschah. Auch die als Analogon zu jener Art der Erzeugung von Ammoniak dienenden Versuche mit fein vertheiltem metallischem Eisen, worauf Mulder so viel Gewicht legte, wollten Schulze nie gelingen. Auch von Anderen ist die Behauptung Mulder's, daß beim Rosten des Eisens Ammoniak gebildet werde, widerlegt worden. Eine Erklärung für die Thatsache, daß Mulder bei seinen Versuchen Ammoniak fand, haben wir vielleicht in dem Umstande zu suchen, daß das von ihm angewandte destillirte Wasser nicht sorgfältig genug gereinigt war, sondern salpetrigsaures Ammonium enthielt, welches sich, wie bereits im ersten Bande erwähnt wurde, nach Schönbein stets bei der Verdunstung des Wassers bildet. Neuerdings will E. Simon (landw. Versuchsstationen XVIII. pag. 460) nachgewiesen haben, daß die Humussäure die Eigenschaft besitzt, den Stickstoff der Luft zu absorbiren und Ammoniak zu bilden. Wenn sich auch diese Beobachtung bestätigen sollte, so ist doch anzunehmen, daß die auf diese Weise gebildete Menge von Ammoniak nur eine äußerst geringe ist, und für die Ernährung der Pflanzen wenig in Betracht kommt. Wichtiger aber ist jedenfalls diejenige Eigenschaft humoser Stoffe, das unter den Bestandtheilen der Luft nie fehlende Ammoniak zu binden und ebenso dasjenige, welches sich im Boden bei der Verwesung stickstoffhaltiger Substanzen bildet und ohne Gegenwart humoser Stoffe aus diesem in die Luft abdunsten würde. Es gehört zu den größten agronomischen Verdiensten Sprengel's, auf diese Bedeutung aller humosen Erden zuerst und nachdrücklichst hingewiesen zu haben.

Ende der organischen Chemie.

Sachregiſter.

A.

Acetal 204.
Acetometer 184.
Aceton 204.
Acetylchlorür 188.
Acetylen 210.
Aconitin 470.
Aconitſäure 261.
Acroleïn 209.
Acrylſäure 207.
Adipinſäure 226.
Aepfelſäure 258.
Aesculin, Aesculetin 441.
Aethal 169.
Aether, zuſammengeſetzte 167.
Aetherbildung 166.
Aetheriſche Oele 494.
Aetherſäuren 167.
Aetherſchwefelſäure 167.
Aethionſäure 211.
Aethyläther 165.
Aethylalkohol 80.
Aethylamin 168.
Aethylen 205.
Aethylenalkohol 211.
Aethylenchlorür 206.
Aethyloxalſäure 222.
Aethyloxyd 165.
Aethylſulfhydrat 168.
Aethylwaſſerſtoff 76.
Ahorn, Zuckergehalt des Saftes 358.
Alanin 192.
Albumin 539.
Albuminate 539.
Aldehyd, Acetaldehyd 203.
Aldehyd-Ammoniak 204.
Alizarin 434.
Alkaloïde 459.
Alkohol 80.
Alkohole 77.
Alkoholgehalt der gegohrenen Maiſche 140.
Alkoholiſche Gährung 81.
Alkoholometrie 157.
Allantoïn 398.
Alloxan 397.
Alloxanſäure 398.
Alloxantin 398.
Allyl 206.
Allylalkohol 207.
Aloïn 490.
Amalinſäure 474.
Amarin 415.
Ameiſenſäure 173.
Amide 60.
Amidobarbiturſäure 398.
Amidobernſteinſäure 225.
Amidobrenzweinſäure 226.
Amidocapronſäure 195.
Amidoeſſigſäure 191.
Amidoiſäthionſäure 211.
Amidopropionſäure 192.
Amidoſäuren 172.
Amidotoluol 405.
Amidulin 330.
Amine 79.
Amorpher Zucker 361.
Amygdalin 437.
Amygdalinſäure 437.
Amylalkohol 168.
Amyloïd 292.
Amylodextrin 329.
Amylwaſſerſtoff 76.
Amylum 309.
Anemonin 471.
Anethol 428.
Angelicaſäure 208.
Anhydride 171.
Anil 429.
Anilin 403.
Anilinfarben 405.
Anilinöl 405.
Animeharz 512.
Anisaldehyd 415.
Aniscampher 428.
Anisöl 501.
Anisol 409.
Anſtellen der Branntweinmaiſche 136.
Anthracen 434.
Antiarin 493.
Antiſeptiſche Mittel 58.
Antiweinſäure 269.
Apfelbaumholz, Zuſammenſetzung der Aſche 28.
Apoglucinſäure 382.
Apokrenſäure 584.
Apophyllinſäure 469.
Apoſorbinſäure 272.
Aprikoſe, Zuſammenſetzung 373.
Arabin 337.
Arachinſäure 202.
Arbutin 443.
Aricin 475.
Arrak 154.
Arrowroot 323.
Arſa 388.
Asa foetida 513.
Aſche von Pflanzen, Beſtandtheile derſ. 15.
Aſchengehalt der Pflanzentheile 22.
Asparagin 224.
Asparaginſäure 225.
Asphalt 514.
" künſtlicher 515.
Aſſamar 365.
Athamantin 493.
Attenuationslehre 88.
Atropaſäure 427.
Atropin 466.
Avenin 559.
Azaleïn 406.
Azobenzol 404.

B.

Backpulver 554.
Baldriansäure 194.
Balsame 511.
Barbitursäure 398.
Bassorin 336.
Baumwolle 302.
Beerenfrüchte, Zusammensetzung der — 372.
Benylwasserstoff 76.
Benzaldehyd 414.
Benzalkohol 411.
Benzin 402.
Benzoësäure 415.
Benzoïn 414.
Benzol 402.
Benzolderivate 400.
Benzolrest 405.
Benzolsulfosäure 404.
Benzoylchlorid 416.
Benzylalkohol 412.
Benzylamin 405.
Berberin 477.
Bergamottöl 501.
Bergapten 501.
Bergöl 502.
Bernstein 513.
Bernsteinfirniß 513.
Bernsteinsäure 222.
Bernsteinsäuregährung 260.
Beta-Orcin 411.
Bier, Bierbrauerei 100.
- Zusammensetzung 119.
- Untersuchung 120.
Bierextract 119.
Birkensaft, Zuckergehalt 360.
Birkenöl 502.
Bittermandelöl 414.
Bitterstoffe 478.
Birnen, Zusammensetzung 373.
Blätter, Aschenmenge 23.
Blasentang, Zusammens. der Asche 32.
Blattgelb 483.
Blattgrün 480.
Bleiessig 190.
Bleiextract 190.
Bleizucker 190.
Blüthenfarbstoffe 485.
Blüthentheile und Früchte, Aschenmenge 24.
Blumenkohl, Zusammens. d. Asche 31.
Blutlaugensalz 394.
Bohnen, Zusammens. 561.
- - der Asche 29.
Bohnenstroh, Zusammens. d. Asche 30.
Borke 307.
Borneen 507.
Borneocampher 507.
Bouquet des Weines 98.
Branntweinbrennerei 125.
Brasilin 492.
Brassinsäure 209.
Brauproceß 109.
Brechweinstein 268.
Brenzcatechin 410.
Brenzsäuren 172.
Brenzschleimsäure 276.
Brenzterebinsäure 499.
Brenztraubensäure 258.
Brenzweinsäure 226.
Brod 552.
Brodbacken 554.
Brombeeren, Zusammens. 372.
Bucheckern, Zusammens. der Asche 29.
Buchenholz, Zusammens. d. Asche 27.
Buchenrinde, Zusammens. d. Asche 28.
Buchweizen, Zusammens. d. Asche 29.
Butteressigsäure 264.
Buttersäure 192.
Buttersäureäther 194.
Buttersäuregährung 193.
Butylwasserstoff 76.

C.

Cacaobohnen 475.
Caffeïdin 474.
Caffeïn 473.
Caïncin 444.
Cajeputöl 506.
Calcium, Vorkommen in d. Pflanzen 37.
Camphen, salzsaures 500.
Camphene 497.
Campher 506.
- künstlicher 500.
Camphersäure 506.
Camphin 498.
Cantharidin 507.
Caprinsäure 197.
Capronsäure 195.
Capronylalkohol 168.
Caprylalkohol 169.
Caprylsäure 197.
Carbamid 396.
Carbaminsäure 396.
Carbolsäure 408.
Carbonyl 395.
Carbonylchlorür 395.
Carbonylsulfür 396.
Carmin 444.
Carminsäure 444.
Carnauba-Wachs 254.
Carotin 491.
Carthamin 486.
Carven 501.
Carvol 501.
Catechu, Catechusäure 451.
Catechugerbsäure 451.
Cedren, Cedrencampher 506.
Cellulose 281.
- chemisches Verhalten 290.
- Darstellung 282.
- Gespinnstmaterial 296.
- Gestaltungsverhältnisse 288.
- physikalische Eigenschaften 284.
- Zusammensetzung 284.
Centrifugalapparat 355.
Cerealin 552.
Cerosinsäure 254.
Cerotinsäure 202.
Cerylalkohol 169.
Cetrarsäure 457.
Cetylalkohol 169.
Champagner 98.
Champonnois' Waschtrommel 374.
Chaptalisiren d. Weines 97.
Chelidonin 470.
Chelidonsäure 458.
Chinagerbsäure 452.
Chinarinde 475.
Chinaroth 452.
Chinasäure 424.
Chinesisches Gras 297.
- Wachs 253.
Chinhydron 410.
Chinicin 477.
Chinidin 475.
Chinin 475.
Chinoïdin 477.
Chinolin 478.
Chinone 409.
Chinovasäure 444.
Chinovin 444.
Chlor, Vorkommen in den Pflanzen 34.
Chloräthyl 164.
Chloral 204.
Chloralhydrat 204.
Chlorbenzol 401.

Chloressigsäure 187.
Chlorhydrin 230.
Chlorkohlenoxyd 395.
Chlormethyl 78.
Chloroform 78.
Chlorophyll 480.
Chlorophyllwachs 254.
Chlorrubin 488.
Cholerythrin 470.
Cholestrophan 474.
Chrysamminsäure 435.
Chrysanilin 406.
Chrysophansäure 435.
Chrysorhamnin 490.
Cinchonicin 477.
Cinchonidin 475.
Cinchonin 476.
Cinnamylalkohol 426.
Citraconsäure 227.
Citronenöl 501.
Citronensäure 269.
Cocaïn 478.
Cochenille 444.
Cocinylwasserstoff 76.
Codamin 469.
Codeïn 469.
Cognac 154.
Colchicin 471.
Collidin 210.
Collodium 295.
Colophen 499.
Colophonium 509.
Condensator am Destillirapparate 145.
Conglutin 559.
Conhydrin 466.
Coniin 465.
Convolvulin 444.
Copaïvabalsam 511.
Copal 511.
Cotarnin 469.
Coudbear 489.
Coventbier 113.
Cremor tartari 266.
Crotonsäure 237.
Cryptidin 478.
Cumarin 427.
Cumarsäure 427.
Cuminaldehyd 415.
Cuminalkohol 418.
Cuminol 415.
Cumol 407.
Curcumin 491.
Cuticula 306.
Cyamelid 392.
Cyanäthyl 165.
Cyanin 478.
Cyanophyll 482.
Cyansäure 392.
Cyanursäure 394.
Cyanverbindungen 392.
Cymol 407.
Cystin 258.
Cytoblast 289.

D.

Dammarharz 511.
Dammerde 562.
Daphnin 443.
Darrhorden, Darrkammer 106.
Daturin 466.
Decatylwasserstoff 76.
Decken des Zuckers 354.
Decoctionsverfahren 113.
Delphinin 471.
Destillation d. Branntweinmaische 140.
Destillation, fractionirte 54.
- trockene 58.
Destillirapparat 143.
Dextrin 330.
Dextrose 371.
Diacetin 250.
Diastase 330.
Dialursäure 398.
Diazoverbindungen 404.
Dibutyraldin 465.
Dibutyrin 250.
Dichloressigsäure 187.
Dichlorhydrin 230.
Dickmaischkochen 112.
Diffusionsverfahren 348.
Digallussäure 450.
Digitalin 445.
Dimethylamin 80.
Dimethylbenzol 407.
Distearin 252.
Dörren des Flachses 301.
Drusenöl 196.
Dumont's Filter 351.
Drachenblut 513.
Dulcit 275.
Dynamit 231.

E.

Eicheln, Zusammensetzung d. Asche 29.
Eichenholz, Zusammens. d. Asche 27.
Eichenrinde, Zusammens. d. Asche 28.
Eichenrindengerbsäure 452.
Eichenroth 452.
Einmaischungsproceß 112.
Einteigen des Malzes 111.
Eisen, Bedeutung für die Pflanzen 20, 37.
Eisessig 187.
Eiweiß 539.
- Vorkommen in den Pflanzen 541.
- Vork. im Thierkörper 542.
Eiweißstoffe 521.
- allgem. Eigenschaften 532.
Elaïdin 252.
Elaïdinsäure 209.
Elaïn 252.
Elaïnsäure 208.
Elayl 205.
Elaylchlorür 206.
Elementaranalyse 66.
Elemiharz 512.
Ellagsäure 450.
Emetin 478.
Emulsin 437.
Emulsion 283.
Entfuselung des Branntweins 155.
Epichlorhydrin 230.
Equisetsäure 261.
Erbsen, Zusammensetzung d. Asche 29.
Erbsenstroh, Zusammens. d. Asche 30.
Erdbeeren, Zusammens. 372.
Erdöl 502.
Ericinol 444.
Erucasäure 209.
Erythrin 421.
Erythrit 261.
Erythrophyll 484.
Erythrosin 420.
Esparsette, Zusammens. der Asche 31.
Essig 176.
- Prüfung desselb. 183.
Essigäther 191.
Essigbildner 181.
Essigfabrikation 181.
Essiggährung 178.
Essiggut 183.
Essigsäure 176.
- Eigenschaften 187.
- Salze 188.
Etiolin 485.
Eucalyn 391.
Euchron 426.
Euchronsäure 426.
Eugenol 428.
Eugetinsäure 428.
Euglenenstärke 335.
Euphorbiumharz 513.

Everninsäure 421.
Everusäure 421.

F.

Fadenprobe (beim Zuckersieden) 353.
Färberröthe 486.
Fäulniß 58.
Farinzucker 341.
Fermente 59.
Ferridcyankalium 395.
Ferulasäure 428.
Fette 231.
- Bedeutung für den Thierkörper 242.
- Beschaffenh. d. Thierfette 239.
- chemische Zusammens. 234.
- Gewinnung d. Pflanzenfette 244.
- Gewinnung d. Thierfette 248.
- technische Benutzung 249.
- Vorkommen in den Pflanzen 237.
- Vorkommen im Thierkörper 238.

Fettkörper 75.
Fettsäuren 169.
Fibrin 542.
Fibrose 284.
Fingerhutblätter, Zusammensetzung der Asche 29.
Flachs 297.
Flechtenfarbstoffe 489.
Flechtensäuren 226.
Fleischmilchsäure 214.
Fluorescein 424.
Formaldehyd 203.
Formen zur Zuckerfabrikation 354.
Fractionirte Destillation 54.
Frangulin 443.
Fruchtzucker 371.
Fuchsin 406.
Fucusol 278.
Fucus vesiculosus, Zusammensetzung der Asche 32.
Fulminursäure 394.
Fumarsäure 226.
Furfuramid 278.
Furfurin 278.
Furfurol 276.
Fusel 154.

G.

Gährung, alkoholische 81.
- der Bierwürze 115.
- der Branntweinmaische 134.
- schleimige 370.

Galactinsäure 388.
Galipot 509.
Galläpfel 447.
Galläpfeltinctur 448.
Gallein 424.
Gallhuminsäure 450.
Gallisiren des Weines 97.
Gallusgerbsäure 447.
Gallussäure 422.
Garancin 486.
Gasarten in d. Pflanzen 10.
Gaultheriaöl 78.
Geïnsäure 585.
Genever 154.
Gentianin 491.
Geoceraïn 254.
Geoceraïnsäure 254.
Geomyricin 254.
Gerbsäuren 445.
Gerbstoffgehalt verschiedener Gerbmaterialien 453.
Gerste, Zusammensetzung d. Asche 30.
- als Material zur
- Malzbereitung 102.

Gerstenstroh, Zusammens. der Asche 30.
Getreidehefe 135.
Glaucin 470.
Glaukopikrin 470.
Gliadin 545.
Globulin 542.
Glucinsäure 381.
Gluconsäure 275.
Glukose 371.
Glutaminsäure 226.
Gluten-Caseïn 560.
Gluten-Fibrin 546.
Glyceride 230.
Glycerin 228.
Glycerinphosphorsäure 230.
Glycerinsäure 258.
Glycerinschwefelsäure 230.
Glycin 191.
Glycocoll 191.
Glycogen 335.
Glycol 211.
Glycolid 212.
Glycolsäure 212.
Glycoluril 399.
Glycyrrhetin 445.
Glycyrrhizin 445.
Glykoside 436.
Gossypium 302.
Granulose 325.
Graupen 551.
Gries 551.
Grubengas 75.
Grünspan 190.
Guajacen 512.
Guajacharz 512.
Guajacol 410.
Guanin 399.
Guarana 473.
Gummi 336.
Gummifluß d. Bäume 337.
Gummigutt 491.
Gummilackschildlaus 492
Guttapercha 504.

H.

Hämateïn 492.
Hämatokrystallin 542.
Hämatoxylin 491.
Hämikrystalle 543.
Hämoglobin 542.
Hafer, Zusammensetzung d. Asche 30.
Haferlegumin 559.
Haferleim 545.
Haferstroh, Zusammens. der Asche 30.
Haidekraut, Zusammens. d. Asche 31.
Hallymetrische Bierprobe 121.
Hanf 302.
Hanfsamen, Zusammens. der Asche 29.
Hanfstroh, Zus. d. Asche 30.
Harnruhr 375.
Harnsäure 397.
Harnstoff 396.
Harnzucker 375.
Hartit 515.
Harze 507.
Harzseife 510.
Hefe, Entstehung 85.
- Zusammensetzung 84.

Hefeasche 32.
Hefepilz 81.
Helicin 440.
Helleborin 445.
Hemipinsäure 428.
Heptylwasserstoff 76.
Hesperidinzucker 275.
Hexylwasserstoff 76.
Himbeeren, Zusammens. 372.
Hirse, Zus. d. Asche 30.
Hipparaffin 419.

Hippursäure 417.
Holzessig 177.
Holzfaser 281.
Holzgeist 77.
Holzschwefelsäure 292.
Homologe Körper 56.
Honigstein 425.
Honigsteinsäure 425.
Honigzucker 371.
Hopfen 113.
Hopfenblätter, Zusammens. der Asche 29.
Hopfencamphen 502.
Hopfenranken, Zusammens. der Asche 31.
Humboldtit 216.
Humin 575.
Huminsäure 575.
Humus 562.
- adstringirender 592.
- Bedeutung für die Pflanzenernährung 593.
- harz- und wachshaltiger 592.
- milder 587.
- roher 587.
- saurer 587.
- verkohlter 591.

Humusharze 515.
Humusstoffe 561.
Hydantoïn 399.
Hydrobenzamid 414.
Hydrobenzoïn 414.
Hydrochinon 410.
Hydurilsäure 398.
Hygrin 478.
Hyoscyamin 466.
Hypogäasäure 208.
Hypoxanthin 399.

J.

Jalappin 444.
Jervin 470.
Incrustirende Substanz 303.
Indigblau 430.
Indigcarmin 432.
Indigküpen 430.
Indigo 429.
Indigotin 430.
Indigblauschwefelsäure 431.
Indigunterschwefelsäure 431.
Indigweiß 432.
Indin 433.
Infusionsmethode (beim Branen) 113.
Inosit 389.
Inulin 333.
Invertzucker 365.
Jodäthyl 165.
Johannisbeeren, Zusammensetzung 372.
Isäthionsäure 211.
Isatin 432.
Isatinsäure 432.
Isatyd 433.
Isodulcit 275.
Isomer 55.
Isoweinsäure 227.
Jutehanf 297.

K.

Kaffeebohnen, Zusammens. der Asche 29.
Kaffeegerbsäure 452.
Kaffeesäure 427.
Kakodyl 80.
Kakodylsäure 80.
Kali, Vorkommen in den Pflanzen 33.
Kaliumeisencyanid 395.
Kaliumeisencyanür 394.
Kalmus, Zus. d. Asche 31.
Kamille, - - - 31.
Karamel 364.
Karamelan 364.
Kartoffeln, Prüfung des Stärkegehaltes 313.
Kartoffeln, Zus. d. Asche 30.
Kartoffelhefe 136.
Kartoffelmehl 312.
Kartoffelquetsche 123.
Kartoffelschorf 307.
Kautschin 502.
Kautschuk 504.
Keltern des Weines 95.
Kermes 445.
Kernobst, Zusammens. 372.
Ketone 204.
Kiefernholz, Zus. d. Asche 28.
Kiefernnadeln, - - - 28.
Kiefernsamen, - - - 29.
Kienöl 498.
Kieselsäure, in den Pflanzen 33.
Kino 410.
Kinogerbsäure 451.
Kirschen, Zusammens. 373.
Klärsel 352.
Klee, Zusammens. d. Asche 31.
Kleesalz 231.
Kleber 543.
Kleie 552.
Kleieöl 276.
Knallsäure 394.
Knoblauchöl 207.
Knochenkohle 351.
Knoppern 447.
Körnerlack 492.
Kohlehydrate 279.
Kohlenoxysulfid 396.
Kohlensäure in Pflanzenaschen 15.
Komensäure 458.
Kork 306.
Korksäure 226.
Kornblume, Zusammens. d. Asche 31.
Kraftmehl 309.
Krapp 486.
Krappfarbstoffe 486.
Krapplack 485.
Krappsamen, Zusammens. d. Asche 29.
Krappwurzel, Zusammens. der Asche 30.
Kreatin 399.
Kreatinin 400.
Kreosot 408.
Krötensimse, Zusammens. d. Asche 31.
Krotonsäure 217.
Krümelzucker 371.
Kühlschiff 114.
Kümmelöl 501.

L.

Lackdye 492.
Lackmusfarbstoff 489.
Lactamid 215.
Lactid 215.
Lactonsäure 275.
Lactose 388.
Lärchenholz, Zus. d. Asche 28.
Lärchenzucker 391.
Läuterung des Rübensaftes 349.
Läuterung des Zuckersaftes 341.
Lagerbiere 117.
Lanthopin 469.
Laudanin 469.
Laurineen-Campher 506.
Laurinsäure 199.
Laurylwasserstoff 76.
Lautermaischkochen 113.
Lecanorsäure 421.
Legumin 559.
Leimzucker 191.
Leinölsäure 209.
Leinpflanze, Cultur ꝛc. 298.
Leinsame, Zus. d. Asche 29.
Leinstroh, - - - 30.
Lepidin 478.

Leucin 195.
Leukanilin 406.
Levulose 371.
Lichenin 334.
Lichenstearinsäure 458.
Lichtentwickelung durch lebende Körper 65.
Lignin 303.
Lindenholz, Zus. d. Asche 27.
Lindenrinde, " " " 28.
Linsen, " " " 29.
Liqueure 154.
Luftmalz 106.
Lupulin, Lupulit 114.
Luteolin 488.
Lutidin 210.
Lutter 143.
Lutterkasten 147.

M.

Macerationsverfahren 348.
Machromin 451.
Magnesium, in den Pflanzen 37.
Mahlen 550.
Mais, Zus. der Asche 30.
Mais-Stroh, Zus. d. " 31.
Maisfibrin 546.
Maischbottich 111.
Maischmaschine 132.
Maizena 322.
Maleïnsäure 227.
Malonsäure 225.
Malz, Bereitung 102.
" Eigenschaften ꝛc. 108.
Malzdarre 106.
Malzkeime 124.
Malzteig 557.
Mandelsäure 420.
Manganoxyd, in den Pflanzen 38.
Manillahanf 297.
Mannit, Manna 272.
Mannitan, Mannitose 274.
Mannitsäure 275.
Mannitschwefelsäure 274.
Margarinsäure 199.
Mastix 512.
Mauveïn 407.
Meconidin 469.
Meconin 428.
Mehlbereitung 550.
Mekonsäure 458.
Melafinsäure 328.
Melasse 356.
Melen 504.
Melezitose 391.
Meliffinsäure 203.
Melilotsäure 420.
Mellimid 425.
Mellithsäure 425.
Menthen, Menthencampher 506.
Merkaptan 168.
Mesakonsäure 227.
Mesitylen 407.
Metaceton 369.
Metacetonsäure 191.
Metaldehyd 204.
Metamer 55.
Metapektin 518.
Metaweinsäure 263.
Methylalkohol 77.
Methylamin 80.
Methyläther 79.
Methylbenzol 404.
Methylconiin 465.
Methylglykoll 191.
Methylwasserstoff 75.
Milchsäure 212.
Milchsäuregährung 218.
Milchzucker 386.
Mirabellenpflaume, Zusammensetzung 373.
Mistel, Zusammens. d. Asche 31.
Moderstoff 562.
Mohrrübe, Zusammens. der Asche 30.
Monoacetin 250.
Monobutyrin 250.
Monochloressigsäure 187.
Monoformin 250.
Monostearin 251.
Morindin, Morindon 490.
Moringerbsäure 451.
Morphin, Morphium 467.
Mucedin 545.
Murexid 398.
Mutterkorn, Zus. d. Asche 32.
Mykose 390.
Myricawachs 254.
Myricin 253.
Myricylalkohol 169.
Myristinsäure 199.
Myristylwasserstoff 76.
Myronsäure 393.
Myrosin 393.
Myroxokarpin 511.
Myrrhe 513.

N.

Nachgährung d. Bieres 117.
Naphtha 502.
Naphtalin u. Derivate 433.
Narceïn 469.
Narcotin 468.
Natron, Vorkommen in den Pflanzen 36.
Nelkensäure 428.
Neroli-Oel 501.
Nikotianin 465.
Nikotin 462.
Nil 429.
Nitrobenzol 403.
Nitroglycerin 230.
Nitromannit 274.
Nitroverbindungen 60.
Nitroweinsäure 264.
Nonylwasserstoff 76.
Nutschapparate 355.

O.

Obergährung 87.
Oberhefe 87.
Octylalkohol 169.
Octylwasserstoff 76.
Oelbildendes Gas 205.
Oele, fette 231.
" ätherische 494.
Oelfabrikation 244.
Oelkuchen 245.
Oelraffination 248.
Oelsäure 208.
Oelsüß 229.
Oenanthäther 99.
Oenanthylalkohol 168.
Oenanthylsäure 196.
Oleïn 252.
Oleïnsäure 208.
Olin, Oliusäure 252.
Ononetin 443.
Ononin 443.
Onospin 443.
Opianin 469.
Opiansäure 428.
Opium 467.
Optische Bierprobe 121.
Orangeblüthöl 501.
Orceïn 411.
Orcin 411.
Oreoselin 493.
Organische Substanzen 53.
Aggregatform 61.
Constitution 54.
Moleculargewicht 72.
Physikalische Eigensch. 61.
Verhalten zum Lichte 61.
Orlean 490.
Orseille 489.
Orsellinsäure 421.
Oxaläther 221.
Oxalit 216.
Oxalsäure 215.

Oxatolylsäure 458.
Oxindol 433.
Oxyacanthin 477.

P.

Palmitinsäure 191.
Palmitylwasserstoff 76.
Palmwachs 238.
Papaveraceen-Alkaloïde 467.
Papaverin 469.
Parabansäure 398.
Paracellulose 284.
Paraffin 503.
Paraldehyd 204.
Paramaleïnsäure 226.
Paramid 425.
Paramylum 335.
Parapektin 518.
Parietinsäure 435.
Pastinake, Zusammens. der Asche 30.
Pecqueur'sche Pfannen 351.
Pektase 518.
Pektin 516.
Pektingährung 518.
Pektinkörper 516.
Pektinsäure 519.
Pektose 517.
Pektosinsäure 519.
Pelargonsäure 197.
Peptone 537.
Pergamentpapier 291.
Persio 489.
Persulfocyansäure 393.
Perubalsam 511.
Petiotisirter Wein 97.
Petroleum 502.
Peucedanin 493.
Pfaff 111.
Pfeffermünzöl 506.
Pfeilgift 472.
Pfirsiche, Zusammens. 373.
Pflanzenaschen, - 27.
Pflanzenbasen 459.
Pflanzencaseïn 557.
Pflanzenfarbstoffe 478.
Pflanzenfibrin 543.
Pflanzenleim 545.
Pflanzenschleim 336.
Pflaumen, Zusammens. 373.
Pharaoschlangen 393.
Phaseomannit 389.
Phenole 408.
Phenolsulfosäure 409.
Phenylalkohol 408.
Phenylamin 412.
Phloretin 440.
Phloretinsäure 420.
Phloridzeïn 441.
Phloridzin 440.
Phloroglucin 412.
Phoceïn 251.
Phönizinsäure 432.
Phosgengas 395.
Phosphorsäure, in d. Pflanzen 35.
Phtalsäure 424.
Phycit 261.
Physetölsäure 208.
Physostigmin 478.
Picolin 210.
Pikraminsäure 409.
Pikrinsäure 409.
Pikrocyaminsäure 409.
Pikroerythrin 421.
Pikrotoxin 493.
Pimarsäure 509.
Pininsäure 510.
Pinipikrin 444.
Pinit 275.
Piperin 477.
Piperinsäure 428.
Polarisationsapparat 68.
Polychroït 486.
Polymer 55.
Populin 440.
Porrisäure 491.
Preßhefefabrikation 138.
Primordialschlauch 288.
Propionitril 165.
Propionsäure 191.
Propylalkohol 168.
Propylamin 168.
Propylbenzol 407.
Propylen 206.
Propylglycol 211.
Propylwasserstoff 76.
Proteïnverbindungen 534.
Protocatechusäure 421.
Protoplasma 289.
Pseudocumol 407.
Purpur der Alten 492.
Purpurin 435.
Purpursäure 398.
Purpurschwefelsäure 432.
Pustprobe 354.
Pyridin 210.
Pyrogallol 411.
Pyrogallussäure 411.
Pyropektinsäure 520.
Pyrosäuren 172.
Pyroxylin 294.

Q.

Quassiin 493.
Quellen des Malzes 102.
Quellmalz 103.
Quellsäure 584.
Quellsatzsäure 584.
Quercetin 442.
Quercetinsäure 443.
Quercit 274.
Quercitrin 442.
Quittenkerne, Zusammens. der Asche 29.

R.

Radieschen, Zusammens. der Asche 30.
Radicale 55.
Raffination d. Zuckers 348.
Ranzigwerden d. Fette 235.
Raps, Zus. d. Asche 29.
Rapsstroh, - - - 30.
Raygras, - - - 31.
Reineclaudenpflaume, Zus. 373.
Reinetten, Zusammens. 373.
Reservestoff 309.
Resorcin 411.
Rhamnin 490.
Rheinsäure 435.
Rhodanallyl 393.
Rhodanverbindungen 393.
Rhodizonsäure 217.
Rhoeadin 469.
Ricinusölsäure 209.
Riffeln des Flachses 299.
Roccellsäure 226.
Römisch-Kamillenöl 501.
Röste des Flachses 299.
Roggen, Zus. d. Asche 29.
Roggenstroh, - - - 30.
Rohrzucker 338.
- Darstellung aus Rüben 341.
- Darstellung aus Zuckerahorn 358.
- Darstellung aus Zuckerrohr 339.
- Verbindungen 367.
- Vorkommen 338.
Rohzucker 341.
Rosanilin 406.
Rosenöl 504.
Roßkastanie, Zusammens. d. Asche 28.
Rothbuchenholz, Zusammens. der Asche 27.
Rothgallussäure 423.
Rothtannenholz, Zus. der Asche 28.
Ruberythrinsäure 443.
Rubiaceen-Alkaloïde 473.

Rubiacin 488.
Rubian 488.
Rubichlorsäure 487.
Rübe, Zuſ. der Aſche 30.
Rübenmark als Viehfutter 347.
Rübenzuckerfabrikation 346.
Rufigallusſäure 423.
Rum 154.
Rumeſſenz 176.
Runkelrübe, Cultur 342.
" Zuſammenſetzung 343.

S.

Sabadillin 470.
Saccharometriſche Bierprobe 122.
Saccharoſe 338.
Sadebaumöl 501.
Säuren 169.
Safflor 486.
Safran 486.
Saftgrün 490.
Salat, Zuſammenſetzung d. Aſche 31.
Salicin 439.
Salicylaldehyd 415.
Salicylige Säure 415.
Salicylſäure 419.
Saligenin 413.
Saliretin 413.
Salpeterſäure-Glycerinäther 230.
Sandarak 513.
Santalin 493.
Santonin 494.
Sapanholz, Zuſ. d. Aſche 28.
Saponin 441.
Sargassum vulgare, Zuſ. der Aſche 32.
Sarkoſin 191.
Schellack 492.
Schierlingsblätter, Zuſ. der Aſche 29.
Schießbaumwolle 294.
Schlagende Wetter 75.
Schleimige Gährung 370.
Schleimſäure 276.
Schlempe 148.
Schnelleſſigfabrikation 181.
Schöllkraut, Zuſ. d. Aſche 31.
Schönen des Weines 98.
Schützenbach'ſche Käſten 355.
Schwefeläther 165.
Schwefeläthyl 167.
Schwefelallyl 207.
Schwefelſäure, in d. Pflanzen 34.
Schwefelſäure-Aethyläther 167.
Scoparin 490.
Sebacinſäure 226.
Seifen 255.
Seignettesalz 267.
Sellerie, Zuſ. der Aſche 30.
Senf, " " " 29.
Senföl, ätheriſches 393.
Serin 258.
Silicium, in d. Pflanzen 20.
Sinapin 477.
Solanidin 439.
Solanin 437.
Sorbin 389.
Sorbinſäure 211.
Spargel, Zuſ. d. Aſche 30.
Sparteïn 466.
Spiralgefäße 290.
Spiritusfabrikation 125.
Sprengöl 231.
Stachelbeeren, Zuſammenſ. 372.
Stärke 309.
" Darſtellung aus Kartoffeln 312.
" Darſtellung a. Weizen 319.
Stärkecelluloſe 325.
Stärkegummi 330.
Stärkekleiſter 325.
Stärkezucker 371.
Stearinſäure 200.
Stearoptene 501.
Stechapfel, Zuſammenſ. der Aſche 29.
Steinobſt, Zuſammenſ. 373.
Steinöl 502.
Stinkaſant 513.
Stocklack 492.
Storax 511.
Strychnin 471.
Styrol 426.
Subſtitution 60.
Succinin 253.
Sulfindigſäure 431.
Sulfobenzoëſäure 417.
Sulfocyanſäure 393.
Sulfoverbindungen 60.
Sumpfgas 75.
Syococerylalkohol 413.
Sylvinſäure 509.
Synanthroſe 391.
Syntonin 537.
Syrup 341.

T.

Tabak 462.
Tabaksblätter, Zuſammenſ. der Aſche 28.
Tannennadeln, Zuſammenſ. der Aſche 28.
Tannenſamen, Zuſammenſ. der Aſche 29.
Tannin 447.
Tartralſäure 263.
Tartrelſäure 263.
Tartronſäure 212.
Taurin 211.
Tereben 499.
Terebentilſäure 500.
Terebinſäure 499.
Terephtalſäure 424.
Terpentin 508.
Terpentincampher 499.
Terpentinharze 508.
Terpentinöl 497.
Terpin 499.
Terpinol 499.
Thauröſte des Flachſes 299.
Thebaïn 469.
Theer, weißer 509.
Theïn 473.
Theobromin 475.
Thierry's Reibmaſchine 317.
Thiofurfurol 278.
Thymol 409.
Tinte 449.
Tolubalſam 511.
Toluidin 405.
Toluol 404.
Topinambur, Zuſ. d. Aſche 30.
Torfharze 516.
Torfmoos, Zuſ. d. Aſche 31.
Traubenſäure 268.
Traubenzucker 371.
" Darſtellung 376.
" Beſtimmung 385.
Traubenzucker
Verbindungen 380.
Vorkommen 371.
Zerſetzungen 381.
Trebern vom Bierbrauen 124.
Trehaloſe 390.
Triacetin 250.
Tributyrin 251.
Trichloreſſigſäure 187.
Trilaurin 251.
Trimethylamin 80.
Trimethylbenzol 407.
Trinitrocelluloſe 294.
Trinitrophenol 409.
Trioleïn 252.
Tripalmitin 251.
Triſtearin 252.

Trivalerin 251.
Trockene Destillation 58.
Trommer's Zuckerprobe 382.
Turnipsblätter, Zus. d. Asche 29.
Tussilago Farfara, Zus. der Asche 30.
Tyrosin 420.

U.

Ulmenholz, Zus. d. Asche 27.
Ulmenrinde, " " " 28.
Ulmin 574.
Ulminsäure 574.
Umbelliferen 411.
Umbellsäure 421.
Undecylwasserstoff 76.
Unorganische Bestandtheile d. Pflanzen 9.
Untergährung 87.
Upas-Tiente 472.
Uroxansäure 397.
Usninsäure 457.
Uvitinsäure 425.

V.

Vacuum-Pfannen 352.
Valeriansäure 194.
Vanillin 428.
Vanillinsäure 428.
Vasculose 284.
Veratrin 470.
Veratrumsäure 421.
Verbindungen, gesättigte u. ungesättigte 55.
Verdampfung d. Rübensaftes 351.
Verdrängungs-Operation 448.
Verkochen des Zuckerklärsels 352.
Vermoderung 571.
Verseifungsproceß 255.
Verwesung 567.
Violursäure 398.
Vormaischbottich 132.
Vulkanit 505.
Vulpinsäure 458.

W.

Wachsarten 253.
Wachsartige Stoffe 237.
Wachsharze d. Humus 515.
Wachholderöl 501.
Waid 439.
Waidküpe 431.
Wallrath 254.
Wasser, in d. Pflanzen 12.
Wasserculturen 8.
Wasserröste des Flachses 300.
Wein, Weinbereitung 93.
Weingährung 97.
Weingeist 80.
Weinlese 94.
Weinmost 95.
Weinreben, Zusammens. der Asche 28.
Weinsäure, Weinsteinsäure 261.
Weinstein 265.
Weißbuchenholz, Zus. der Asche 27.
Weißkohl, Zus. d. Asche 31.
Weizen, " " " 29.
Weizenstärkefabrikation 319.
Weizenstroh, Zus. d. Asche 30.
Wermuthöl 506.
Wicken, Zus. d. Asche 29.
Wiesenheu, " " " 31.
Wurzeln, " " " 30.

X.

Xanthin 485.
Xanthophyll 483.
Xanthoproteïnsäure 536.
Xanthorrhoeaharz 513.
Xyloïdin 333.
Xylol 407.
Xyloretin 517.

Z.

Zeïn 546.
Zellenkern 288.
Zerfließlicher Zucker 361.
Zimmtalkohol 426.
Zimmtöl 426.
Zimmtsäure 427.
Zuckerahorn 358.
Zuckerarten 337.
Zuckergehalt wässeriger Lösungen 362.
Zuckerraffination 341.
Zuckerrohr 339.
" Zusammens. der Asche 31.
Zuckerrohrwachs 238.
Zuckerrübe 342.
Zuckersäure 276.
Zuckerschwefelsäure 366.
Zwiebeln, Zusammens. der Asche 30.
Zymom 560.

Leipzig. Druck von Grimme & Trömel.

Druckfehler-Verzeichniß.

Im ersten Bande

pag. IV, Zeile 1 von oben lies „früheren" statt „rüheren".
" " " 6 " " " „Umfang" " „Anfang".
" 171 " 7 " unten streiche das (+).
" 210 " 21 " " lies „Anhydrid" statt „Anhydrit".
" 495 " 16 " " ist nach „körnigen Gyps" einzuschalten: „dessen reine und weiße Abänderung Alabaster heißt; derben Gyps".

Im zweiten Bande

pag. 9, Zeile 8 von oben lies „in" statt „an".
" 132 " 5 " unten " „Da" " „Daß".
" 371 " 7 " oben " „Krümelzucker" statt „Kreidezucker".
" 390 " 9 " unten " „Trehalose" statt „Trefalose".
" " " 11 " " " „Trehala" statt „Trefala".

RETURN TO ⟶ MAIN CIRCULATION

ALL BOOKS ARE SUBJECT TO RECALL
RENEW BOOKS BY CALLING 642-3405

DUE AS STAMPED BELOW

SENT ON ILL		
JAN 0 9 1995		
U.C. BERKELEY		

UNIVERSITY OF CALIFORNIA, BERKELEY
BERKELEY, CA 94720

FORM NO. DD6